Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

ISSN 1684-8519

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 325, № 3, 2014

Химия и химические технологии

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ
г. Томск

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Сонькин М.А., гл. редактор, д-р техн. наук (Россия)
Глазырин А.С., выпуск. редактор, канд. техн. наук (Россия)
Кирьянова Л.Г., выпуск. редактор, канд. филос. наук (Россия)

Ресурсы Планеты
Савичев О.Г., *редактор серии*, д-р географ. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Шварцев С.Л., д-р геол.-минерал. наук (Россия)

Математика, физика и механика
Никитенков Н.Н., *редактор серии*, д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., канд. физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленеков О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Рожкова С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)

Химия и химические технологии
Коршунов А.В., *редактор серии*, д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)

Техника и технологии в энергетике
Заворин А.С., *редактор серии*, д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc. (Нидерланды)
Кабов О.А., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Маренго М., PhD (Италия)
Алексеенко С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)

Информационные технологии
Кочегуров А.И., *редактор серии*, канд. техн. наук (Россия)
Хамкер Ф.Х., Dsc (Германия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)

Социально-гуманитарные технологии
Барышева Г.А., *редактор серии*, д-р экон. наук (Россия)
Завадскас Э.К., PhD, Dsc (Литва)
Касати Ф., PhD (Италия)
Грюнвальд А., PhD (Германия)
Бутовская М.Л., д-р ист. наук (Россия)
Головаха Е.И., д-р филос. наук (Украина)

Входит в Перечень ВАК РФ – ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.

Подписной индекс по каталогу агенства «Роспечать» – 18054

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Журнал «Известия Томского политехнического университета» (Известия ТПУ) – рецензируемый мультидисциплинарный журнал, предназначенный для ученых, исследующих специфику развития техники и технологии в различных научных сферах.

Журнал издается с 1903 года. Учредителем является Томский политехнический университет. Полнотекстовый доступ к электронной версии журнала возможен на сайтах www.elibrary.ru, scholar.google.com

Журнал зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций – Свидетельство ПИ № 77-16615 от 24 октября 2003 г.

ISSN 1684-8519

Импакт-фактор РИНЦ 2012 – 0,174

Особое внимание в журнале уделяется ключевым проблемам развития современной техники и технологии, что выражается в тематических разделах журнала, охватывающих следующие аспекты науки и техники:

- Ресурсы Планеты
- Математика, физика и механика
- Химия и химические технологии
- Техника и технологии в энергетике
- Информационные технологии
- Социально-гуманитарные технологии

К публикации принимаются статьи, ранее нигде не опубликованные и не представленные к печати в других изданиях.

Статьи, отбираемые для публикации в журнале, проходят закрытое (слепое) рецензирование.

Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале «Известия ТПУ» на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

К публикации в серию «Химия и химические технологии» принимаются оригинальные научные статьи теоретического и экспериментального характера и обзоры по следующим основным разделам:

Фундаментальные и прикладные проблемы химии и химической технологии; химическое материаловедение, наноматериалы; воздействие различных видов излучения на вещества; электрохимические и коррозионные процессы в различных средах; водородная энергетика, методы получения и хранения водорода; нетрадиционные химические источники энергии; химическая переработка минерального сырья; нефтехимия, переработка нефти; биоорганическая химия, переработка биологического сырья; химическая экология, решение экологических проблем химических производств; химические и физико-химические методы очистки воды и стоков; автоматизация химических производств, математическое моделирование химико-технологических процессов.

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
National Research Tomsk Polytechnic University

ISSN 1684-8519

BULLETIN

OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Volume 325, № 3, 2014

Chemistry and Chemical Technology

TPU PUBLISHING
Tomsk

BULLETIN OF TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

EDITORIAL BOARD

Sonkin M.A., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Glazyrin A.S., managing editor, Cand. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., managing editor, Cand. Sc. (Russia)

The Planet Resources
Savichev O.G., *section editor*, Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.Eh.,Dr. Sc. (Russia)
Shvartsev S.L., Dr. Sc. (Russia)

Mathematics, Physics and Mechanics
Nikitenkov N.N., *section editor*, Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., Cand. Sc. (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Rozhkova S.V., Dr. Sc. (Russia)

Chemistry and Chemical Technology
Korshunov A.V., *section editor*, Cand. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)

Power Engineering
Zavorin A.S., *section editor*, Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc. (Netherlands)
Kabov O.A., Dr. Sc. (Russia)
Marengo M., PhD (Italy)
Alekseenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)

IT Technologies
Kochegurov A.I., *section editor*, Cand. Sc. (Russia)
Hamker F.H., Dsc (Germany)
Rui D., PhD (Portugal)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)

Humanities and Social Sciences Technologies
Barysheva G.A., *section editor*, Dr. Sc. (Russia)
Zavadskas E.K., PhD, DSc (Lithuania)
Casati F., PhD (Italy)
Grunwald A., PhD (Germany)
Butovskaya M.L., Dr. Sc. (Russia)
Golovakha E.I., Dr. Sc. (Ukraine)

© Tomsk Polytechnic University, 2014

AIMS AND SCOPES

Bulletin of the Tomsk Polytechnic University (TPU Bulletin) is peer-reviewed multidisciplinary journal owned by Tomsk Polytechnic University. The Journal focuses on the key problems of the development of modern technologies and engineering.

The journal was founded in 1903. The journal is on open access on www.elibrary.ru, scholar.google.com.

The journal is registered internationally (ISSN 1684-8519) and nationally (Certificate PE № 77-166615, October 24, 2003 from the RF Ministry of Press, Broadcasting and Mass Communications).

Topical sections of the Journal focuses on the following aspect of science and engineering:

- The Planet Resources
- Mathematics, Physics and Mechanics
- Chemistry and Chemical Technology
- Power Engineering
- IT Technologies
- Humanities and Social Sciences Technologies

TPU Bulletin publishes only original research articles. All articles are peer reviewed by international experts. Both general and technical aspects of the submitted paper are reviewed before publication. Authors are advised to suggest 2 potential reviewers who are familiar with the research focus of the article. Final decision on any paper is made by the Editor In Chief.

The Bulletin of the Tomsk Polytechnic University is published monthly.

The publication of manuscripts is free of charge.

Chemistry and Chemical Technology. The journal publishes only original theoretical and experimental research articles and reviews in the following key subdisciplines:

Fundamental and applied problems in chemistry and chemical technologies; chemical material science, nanomaterials; effect of various forms of radiation on substances; electrochemical and corrosive processes in various media; hydrogen economy, methods of hydrogen obtaining and storage; non-conventional chemical energy sources; mineral chemical processing; petro-chemistry, oil refining; bioorganic chemistry, biological material processing; chemical ecology, solution of environmental problems in chemical industry; chemical and physicochemical methods for water and discharge treatment; chemical industry automation, mathematical simulation of chemical technological processes.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Экспериментальное определение чувствительности метода инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием импульсного графитового реактора игр Алейников Ю.В., Попов Ю.А., Прозорова И.В., Кожаханов С.Б.	7	**Experimental determination of test-sensitivity of instrumental neutron activation analysis using impulse graphite reactor IGR** Aleinikov Yu.V., Popov Yu.A., Prozorova I.V., Kozhakhanov S.B.
Улучшение качества низкозастывающих дизельных топлив в процессе каталитической гидродепарафинизации Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А., Смирнова Е.В., Хандархаев С.В.	14	**Improving the quality of waxy diesel fuels at catalytic hydrodeparaffinization** Buryukin F.A., Kositsyna S.S., Savich S.A., Smirnova E.V., Handarhaev S.V.
Особенности изменения величины pH и электропроводности снежного покрова в Братске Янченко Н.И.	23	**Features of changing pH value and conductivity of snow cover in Bratsk** Yanchenko N.I.
Состав экстрактивных веществ торфов осушенных и ненарушенных верховых болот Беларуси и Западной Сибири Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И., Аверина Н.Г., Козел Н.В., Бамбалов Н.Н., Ракович В.А.	31	**The composition of peat extracts from drained and natural raised bogs of Belarus and Western Siberia** Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preis Yu.I., Averina N.G., Kozel N.V., Bambalov N.N., Rakovich V.A.
Влияние измельчения бакчарской железной руды на свойства воздушно-сухих и восстановленных торфорудных материалов Архипов В.С., Трифонова Е.П.	46	**The influence of grinding Bakchar iron ore on the properties of air-dried and recovered peat-ore compositions** Arkhipov V.S., Triphonova E.P.
Увеличение энергоэффективности в процессе атмосферной перегонки нефти Бабкин В.А., Бурюкин Ф.А., Киселева А.С., Григорьев А.В., Косицына С.С.	56	**Increase of energy efficiency at crude oil atmospheric distillation** Babkin V.A., Buryukin F.A., Kiseleva A.S., Grigoriev A.V., Kositsyna S.S.
Исследование форм нахождения кремния в природных водах с высоким содержанием растворенных органических веществ Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В., Бакибаев А.А.	64	**Research of the silicon aqueous forms in organic-rich natural water** Kambalina M.G., Scvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V., Bakibaev A.A.
Неокислительная конверсия метана на Mo-содержащих цеолитах Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Восмериков А.В.	71	**Non-oxidative methane conversion over Mo-containing zeolites** Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Vosmerikov
Влияние источника и условий торфонакопления на индивидуальный состав битумозных компонентов торфа на примере двух низинных болот Западной Сибири Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И., Дучко М.А.	80	**Influence of source and conditions of peat accumulation on composition of peat bitumen from two fen mires of Western Siberia** Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preis Yu.I., Duchko M.A.
Свойства полимерных композитов на основе поливинилового спирта Труфакина Л.М.	92	**Properties of the polymer composites on the basis polyvinyl alcohol** Trufakina L.M.
Структурно-механические свойства керамики из суглинка с добавлением осадка водоочистки Шахов С.А., Рудая Т.Л.	98	**Structural and mechanical properties of ceramics from loam with addition of water purification deposit** Shakhov S.A., Rudaya T.L.
Влияние химических и фазовых превращений в оксидно-гидроксидной оболочке частиц алюминия различных размеров на закономерности их окисления при нагревании в воздухе Коршунов А.В.	106	**Influence of chemical and phase transformations in oxide-hydroxide shell of aluminum particles of different sizes on their oxidation being heated in air** Korshunov A.V.
Никель-содержащие системы в реакции парциального окисления углеводородов Галанов С.И., Сидорова О.И., Жердева А.В., Голещихина А.А.	114	**Nickel-containing systems in hydrocarbon partial oxidation** Galanov S.I., Sidorova O.I., Zherdeva A.V., Goleshchikhina A.A.
Использование эффекта сверхэластичности при разработке внутрисосудистых медицинских имплантатов из сплавов на основе никелида титана Лотков А.И., Кашин О.А., Гришков В.Н., Мейснер Л.Л.	122	**Use of superelasticity effect when developing intravascular medical implants from nickel-titanium based alloys** Lotkov A.I., Kashin O.A., Grishkov V.N., Meisner L.L.
Изменение структурно-группового состава смол и асфальтенов при воздействии на нефть металлических порошков Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б., Мельников Я.Ю.	130	**Changes in structural-group composition of resins and asphaltenes in oil under the influence of metal powders** Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Golushkova E.B., Melnikov Ya.Yu.
Влияние добавки оксида кальция на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе Ильин А.П., Роот Л.О., Кривошеина В.В.	137	**The influence of calcium oxide addition on the content of combustion products of aluminium nanopowder in air** Ilyin A.P., Root L.O., Krivosheina V.V.

Кинетика процесса деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода 144
Мачехина К.И., Шиян Л.Н.

Влияние содержания марганца в оксогидрооксиде алюминия – прекурсоре MnO_x–Al_2O_3 катализаторов – на каталитическую активность в реакции окисления C_1–C_3 углеводородов 150
Галанов С.И., Сидорова О.И., Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н.

Kinetics of iron colloid substance destruction while interacting with carbon dioxide 144
Machekhina K.I., Shiyan L.N.

The influence of manganese amount in aluminum oxyhydroxide – precursor of MnO_x–Al_2O_3 catalysts – on catalytic activity in oxidation of C_1–C_3 of hydrocarbons 150
Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N., Shiya L.N.

УДК 621.039.51

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ГРАФИТОВОГО РЕАКТОРА ИГР

Алейников Юрий Владимирович,
начальник лаборатории физики реакторных установок Института атомной энергии НЯЦ РК, Казахстан, 711100, г. Курчатов, ул. Красноармейская, 10.
E-mail: aleinikov@nnc.kz

Попов Юрий Анатольевич,
заместитель начальника лаборатории физики реакторных установок Института атомной энергии НЯЦ РК, Казахстан, 711100, г. Курчатов, ул. Красноармейская, 10. E-mail: Popov@nnc.kz

Прозорова Ирина Валентиновна,
начальник группы лаборатории физики реакторных установок Института атомной энергии НЯЦ РК, Казахстан, 711100, г. Курчатов, ул. Красноармейская,10. E-mail: Prozorova@nnc.kz

Кожаханов Сымбат Балтабекович,
инженер 2 категории лаборатории физики реакторных установок Института атомной энергии НЯЦ РК, Казахстан, 711100, г. Курчатов, ул. Красноармейская,10. E-mail: kozhakhanov @nnc.kz

Актуальность работы обусловлена необходимостью использования методов неразрушающего контроля при поиске и разведке месторождений полезных ископаемых в добывающей промышленности, а также при экологических исследованиях.
Цель работы: *адаптация методик инструментального нейтронно-активационного анализа проб минерального сырья при использовании исследовательского импульсного реактора ИГР с учетом условий облучения, физических и технических особенностей реактора.*
Методы исследования: *инструментальный нейтронно-активационный анализ; выбор оптимальных режимов облучения проб минерального сырья; подготовка и облучение образцов проб в экспериментальном канале реактора ИГР; обработка и анализ экспериментальных данных.*
Научная новизна: *в рамках работ по адаптации инструментального нейтронно-активационного анализа определены условия внедрения метода для элементного анализа проб минерального сырья и объектов внешней среды на уникальном по своим характеристикам импульсном графитовом реакторе ИГР.*
Результаты: *выбраны оптимальные режимы облучения проб минерального сырья; представлены результаты определения чувствительности метода инструментального нейтронно-активационного анализа и скорости реакций радиационного захвата. Проведен анализ чувствительности метода инструментального нейтронно-активационного анализа для конкретных условий облучения и измерений. Приведены экспериментально определенные погрешности измерения площади пиков полного поглощения и результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений скорости реакции (n, ?) для элементов-аналитов.*

Ключевые слова:
Реактор ИГР, инструментальный нейтронно-активационный анализ, чувствительность метода, скорость реакций, элементы-аналиты, нейтронно-физические расчеты.

Современные методики элементного анализа позволяют реализовать на практике схемы активационного анализа, предусматривающие определение значительного числа элементов из небольшого образца, что сразу дает обширную аналитическую информацию (многоэлементный анализ) [1–3].

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) является достаточно чувствительным методом, при этом важным параметром является предел обнаружения элементов [4, 5]. Представленные экспериментальные результаты, полученные при облучении международных стандартных образцов в экспериментальном канале реактора ИГР, позволяют сделать вывод о приемлемой точности обнаружения элементов [6].

Использование исследовательского реактора ИГР для выполнения инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) позволяет расширить область применения этого реактора [7–9]. Перспективность работ, связанных с определением содержания благородных металлов и делящихся материалов в пробах различного характера (геологических, экологических и т. п.), обеспечивается постоянным и устойчивым спросом на их проведение [10–13].

Методика экспериментов и характеристики образцов

Для проведения исследований были использованы стандартные образцы GSJ: JA-3 и JB-1 [14–17]. Образцы, подготовленные согласно методическим указаниям по подготовке проб минерального сырья для проведения ИННА [18], были расфасованы в полиэтиленовые пакеты. Средние размеры образца составляли 8?8 мм с удельной толщиной от 80 до 400 мг/см^2. Далее пакеты с образцами размещались в полиэтиленовом контейнере, который затем устанавливался в экспериментальный канал реактора ИГР.

Режимы облучения (мощность реактора и время облучения) выбирались с учетом результатов предварительно проведенных нейтронно-физических и теплофизических расчетов. Во время исследований на реакторе ИГР были проведены два пуска, различающееся длительностью и мощностью реактора. Характеристики пусков реактора приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Характеристики пусков реактора ИГР*

Table 1. *Features of IGR reactor start-ups*

Номер пуска Number of a sturt-up	Энерговыделение в кладке реактора, МДЖ Power release in the reactor pile, mJ	Средняя мощность реактора, МВт Average power of the reactor, MW	Длительность пуска (время облучения образцов), с Start-up duration (sample radiation time), s	Флюенс тепловых нейтронов, н/см^2 Thermal neuron fluence, n/cm^2
181Ф3	60	5,80	10,34	$3{,}17\cdot10^{14}$
181Ф4	4900	1,09	4460	$2{,}58\cdot10^{16}$

Элементный анализ облученных образцов основан на неразрушающем гамма-спектрометрическом анализе спектра излучения радиоактивных элементов. Измерения энергетического спектра гамма-излучения образцов выполнялись на двух многоканальных гамма-спектрометрах, состоящих из 4096-канальных анализаторов импульсов и полупроводниковых детекторов (ППД) из особо чистого германия с разрешением 2 кэВ по линии 1332 кэВ.

После проведения пуска 181Ф3 минимальная выдержка образцов после окончания облучения составила 600 с. Время измерения выбиралось в зависимости от периода полураспада короткоживущих изотопов и составило 200 с.

После проведения пуска 181Ф4 измерения проводились через 1, 2, 6 суток и через 3 и 4 недели. Минимальная выдержка образцов после окончания облучения составила 20 ч. Время измерений выбиралось в диапазоне от 1,4 до 17 ч.

Определение чувствительности метода ИНАА проводилось для конкретных условий измерений [19, 20]. Чувствительность определения элементов для реальных спектров образцов с известным содержанием элемента в образце, рассчитывалась по формуле (1):

$$C_{\min} = \frac{L_d \cdot m \cdot 10^6}{S_i(E) \cdot m_s}, \qquad (1)$$

где $C_{\min}$ – чувствительность определения элемента, мкг/г; m – масса элемента в образце, г; m_s – масса образца, г; $S_i(E)$ – площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией E; L_d=2,71+3,29$\sqrt{2B}$ – критический уровень при отсутствии интерферирующих ППП в области интересов (ROI) [21–25]; B – континуум (подложка) под ППП в области ROI.

Скорость реакции на ядрах изотопа-мишени элемента-аналита расчитывалась по формуле (2) [22–25]:

$$R = A_{0i}^{'} \cdot \frac{M}{\theta \cdot N_A} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_{Ir}})}, \qquad (2)$$

где A_{0i} – удельная активность радиоизотопа-продукта реакции, Бк/г; θ – содержание изотопа в естественной смеси, отн. ед [26]; M – молярная масса элемента, г/моль; N_A – число Авагадро, N_A=6,02·10^{23} моль$^{-1}$; t_{Ir} – время облучения пробы, с; λ – постоянная распада продукта реакции, с$^{-1}$.

Удельная активность радиоизотопа-продукта реакции на ядрах изотопа-мишени элемента-аналита (на 1 г элемента-аналита), приведенная на момент окончания облучения, рассчитывалась по формуле (3):

$$A_{0i}^{'} = \frac{S_i(E)}{t_L \cdot p \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\lambda \cdot t_R}{(1 - e^{-\lambda t_R}) \cdot e^{-\lambda t_{co}}} \cdot \frac{1}{m}, \qquad (3)$$

где m – масса элемента-аналита в образце, г; $S_i(E)$ – площадь ППП с энергией E; λ – постоянная распада продукта реакции, с$^{-1}$; p – выход гамма-квантов [27, 28]; ε – эффективность регистрации гамма-квантов (зависимости ε от энергии E приведены в приложении А); t_{co} – время между окончанием облучения и измерением пробы, с; t_R – текущее время измерения, с; t_L – время измерения, с учетом времени обработки сигнала аналого-цифровым преобразователем спектрометра, с.

Результаты экспериментов

Всего в ходе проведения многоэлементного ИНАА с использованием реактора ИГР в составе анализируемых образцов идентифицировано 36 элементов: Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Ga, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn, Zr.

В табл. 2 представлены результаты анализа образцов при определении в них породообразующих элементов, а также скорость реакции на ядрах изотопов элементов-аналитов, приведенная к мощности реактора ИГР 1 МВт, чувствительность метода ИНАА и статистическая погрешность измерения площади ППП для линий изотопов элементов-аналитов. Чувствительность метода ИНАА представлена в виде минимально определяемой концентрации элемента с размерностью микрограмм элемента на 1 грамм пробы. Погрешности указаны для стандартного отклонения 1σ.

Таблица 2. *Результаты определения чувствительности метода ИНАА и скорости реакции при определении породообразующих элементов*

Table 2. *Results of determining Instrumental Neutron Activation Analysis method sensitivity and rate of reaction when defining rockforming elements*

Элемент Element	Изотоп Isotope	Энергия, кэВ Energy, keV	Чувствительность C_{min}, мкг/г Sensitivity C_{min}, mcg/g	Скорость реакции R, $c^{-1}\cdot МВт^{-1}$ Rate of the reaction R, $s^{-1}\cdot MW^{-1}$	Погрешность ППП δS, % Error of total absorption peak δS, %
Al	^{28}Al	1779	370	$1{,}23\cdot10^{-12}$	2
Ca	^{49}Ca	1297	16000	$6{,}3\cdot10^{-12}$	30
Fe	^{59}Fe	1099, 1292	170	$7{,}10\cdot10^{-12}$	0,7
K	^{42}K	1525	880	$7{,}83\cdot10^{-12}$	5
Mn	^{56}Mn	847, 1811	45	$7{,}40\cdot10^{-11}$	3
Mg	^{27}Mg	844, 1014	2300	$2{,}63\cdot10^{-13}$	9
Na	^{24}Na	1368	20	$2{,}87\cdot10^{-12}$	0,2
Ti	^{51}Ti	320	900	$1{,}00\cdot10^{-12}$	12

В табл. 3 представлены результаты определения чувствительности метода и скорости реакции при анализе образцов на следовые элементы.

При определении содержания элементов в исследуемых образцах в анализируемых спектрах гамма-излучения были рассмотрены ППП радиоактивных изотопов элементов с максимальными выходами гамма-квантов и минимальными статистическими погрешностями определения площади ППП.

Результаты, приведенные в табл. 2 и 3, показывают, что низкая чувствительность метода (от 200 до 2000 мкг/г) наблюдается при обнаружении таких элементов, как Al, Fe, K, Mg и Ti. Средние значения чувствительности метода в пределах от 5 до 100 мкг/г наблюдаются для таких элементов, как Mn, Na, Ba, Cr, V, Zn. Высокая чувствительность метода до 2 мкг/г наблюдается для остальных представленных элементов.

Чувствительность метода ИНАА зависит от таких характеристик, как:

- режим облучения образцов;
- параметры измерения образцов (эффективность регистрации, разрешение детектора, время выдержки образцов и др.);
- состав матрицы пробы (концентрация в пробе породообразующих и некоторых следовых элементов).

Состав матрицы важен с точки зрения содержания в пробах «мешающих» элементов, радионуклиды которых, образующиеся после облучения и имеющие интенсивные ППП в высокоэнергетической части спектра, создают комптоновскую подложку под полезным сигналом. При коротких временах облучения и выдержки образцов проб в качестве «мешающих» выступают следующие элементы: Na, Mn и частично Al. При длительных временах облучения и выдержки в качестве «мешающих» элементов в образцах проб можно отметить Na, Fe и Sc. При длительных выдержках и экспозициях заметно присутствие в гамма-спектрах ППП элементов, входящих в состав материалов, из которых изготовлены элементы конструкций самого здания лаборатории.

Таблица 3. *Результаты определения чувствительности метода ИНАА и скорости реакции при анализе следовых элементов*

Table 3. *Results of determining Instrumental Neutron Activation Analysis method sensitivity and rate of reaction when analyzing of trace elements*

Элемент Element	Изотоп I sotope	Энергия, кэВ Energy, keV	Чувствительность C_{min}, мкг/г Sensitivity C_{min}, mcg/g	Скорость реакции R, $c^{-1}\cdot МВт^{-1}$ Rate of the reaction R, $s^{-1}\cdot MW^{-1}$	Погрешность ППП δS, % Error of total absorption peak δS, %
As	^{76}As	559	1	$4{,}02\cdot10^{-11}$	12
Au	^{198}Au	412	0,006	< ПО	< ПО
Ba	^{131}Ba	496	60	$8{,}77\cdot10^{-11}$	5
Br	^{82}Br	554	0,4	$9\cdot10^{-11}$	30
Ce	^{141}Ce	145	0,7	$3{,}38\cdot10^{-12}$	1
Co	^{60}Co	1173, 1332	0,2	$2{,}14\cdot10^{-10}$	1
Cr	^{51}Cr	320	7	$8{,}7\cdot10^{-11}$	0,5
Cs	^{134}Cs	796	0,3	$2{,}70\cdot10^{-10}$	13
Eu	^{152}Eu	122, 1408	0,2	$2{,}67\cdot10^{-08}$	4
Ga	^{72}Ga	834	13	$3{,}1\cdot10^{-11}$	20
Hf	^{181}Hf	133, 482	0,3	$7{,}90\cdot10^{-11}$	4
Ho	^{166}Ho	81	0,1	$3{,}9\cdot10^{-10}$	40
La	^{140}La	487, 1596	0,3	$5{,}30\cdot10^{-11}$	2
Lu	^{177}Lu	208	0,02	$1{,}4\cdot10^{-8}$	4
Rb	Rb	1077	25	$4{,}4\cdot10^{-12}$	40
Sb	^{124}Sb	1691	0,2	$1{,}06\cdot10^{-10}$	20
Sc	^{46}Sc	889, 1121	0,02	$1{,}45\cdot10^{-10}$	0,3
Sm	^{153}Sm	103	0,1	$1{,}77\cdot10^{-09}$	0,3
Sr	^{85}Sr	514	140	$6\cdot10^{-12}$	30
Ta	^{181}Ta	222, 1221	0,2	$2{,}61\cdot10^{-10}$	4
Tb	^{160}Tb	299, 879	0,06	$2{,}35\cdot10^{-10}$	6
Th	^{233}Pa	312	0,2	$6{,}7\cdot10^{-11}$	2
U	^{239}Np	106, 278	0,3	$1{,}11\cdot10^{-10}$	9
W	^{187}W	686, 480	2	$3{,}5\cdot10^{-10}$	12
Yb	^{175}Yb	396	0,3	$1{,}8\cdot10^{-08}$	3
Zn	^{65}Zn	1116	5	$4{,}4\cdot10^{-12}$	4
Zr	^{95}Zr	756	150	$6\cdot10^{-13}$	40
V	^{52}V	1434	30	$2{,}87\cdot10^{-11}$	10

В табл. 2 приведены экспериментально определенные погрешности измерения площади ППП для линий короткоживущих изотопов элементов-аналитов, а также концентрации элементов в стандартных образцах проб горных пород. Погрешности указаны для стандартного отклонения 1σ.

Как видно из табл. 2, погрешность измерения площади ППП для линий элементов W, U, As, Eu, Zn, Cs, Tb составляет приблизительно 10 %. Для линий изотопов элементов Sb, Ca, Rb, Zr погрешность измерения площади ППП составляет приблизительно 20 и более процентов. Для остальных элементов-аналитов относительная погрешность измерения площади ППП составляет менее 5 %.

Нейтронно-физические расчеты скорости реакции (n,γ) для элементов-аналитов проводились по программе MCNP5 [29], с нейтронными константами ENDF/B-VI.

Для вычисления скорости реакций на изотопах элементов-аналитов были использованы ядерные сечения для изотопов из стандартной библиотеки ENDF/B-VI, но для некоторых изотопов, таких как ^{75}As, ^{152}Sm, ^{121}Sb, ^{81}Br, использовались другие библиотеки. В библиотеке ENDF/B-VI отсутствуют библиотечные сечения для целого ряда изотопов аналитических элементов, таких как ^{168}Yb, ^{174}Yb, ^{84}Sr, ^{140}Ce, ^{139}La, ^{159}Tb. Для других элементов, таких как Ca, Mg, K, Ti, Zn, Ba, сечения в библиотеках приведены для естественной смеси изотопов. Таким образом, становится очевидным, что для нейтронно-физических расчетов, используемых для целей ИНАА, необходимо формировать отдельную библиотеку сечений реакций на ядрах элементов-аналитов. Для оценки скорости реакции на изотопе с помощью материальной карты FMn вычисляется по формуле 4 функционал вида:

$$C\int\varphi(E)R_m(E)dE, \qquad (4)$$

где $\varphi(E)$ – энергетически зависимая плотность потока нейтронов (частица/см^2) и $R_m(E)$ – характеристическая функция, которая берется из библиотек сечений MCNP или задается специально. Отметим, что некоторые номера реакций из библиотеки сечений MCNP отличаются от номеров реакций ENDF/B.

В табл. 4 приведены результаты расчетов, а также экспериментальные значения скорости реакций на изотопах элементов-аналитов. Экспериментальные значения скорости реакций, полученные по результатам измерения активности изотопов в образцах проб, отбирались для сравнения с результатами расчетов из соображений наименьшей погрешности.

В табл. 4 представлена также относительная ошибка, характеризующая различие между экспериментальными и расчетными значениями скорости реакции и рассчитанная по формуле (5):

$$\delta R = \frac{\left|R_{exp} - R_{calc}\right|}{R_{exp}}\cdot 100\ \%, \qquad (5)$$

где R_{exp} и R_{calc} – экспериментальное и расчетное значение скорости реакции.

Сравнивая результаты расчетов и экспериментов, можно сделать вывод о хорошей сходимости для изотопов, активация которых определяется в основном тепловой частью спектра, с незначительной надтепловой составляющей.

Сходимость до 10 % была получена для скорости реакции на изотопах ^{151}Eu, ^{121}Sb и ^{186}W.

Хорошая сходимость скорости реакции от 10 до 30 % наблюдается для следующих изотопов: ^{130}Ba, ^{133}Cs, ^{58}Fe ^{165}Ho, ^{26}Mg, ^{121}Sb, ^{181}Ta, ^{232}Th, ^{238}U.

Удовлетворительная сходимость результатов от 70 % наблюдается для ^{151}Eu.

Таблица 4. *Сравнение расчетных и экспериментальных данных*

Table 4. *Comparison of the calculated and experimental data*

Изотоп (реакция) Isotope (reaction)	Скорость реакции R, с$^{-1}$ Rate of the reaction R, s^{-1}			
	Эксперимент Experiment		Расчет Calculation	
	Значение Value	Погрешность ППП δS, % Error of total absorption peak δS, %	Значение Value	Относительная ошибка δR, % Relative error δR, %
^{27}Al (n,γ)	1,23·10^{-12}	2	1,27·10^{-12}	3
^{75}As (n,γ)	4,0·10^{-11}	12	3,80·10^{-11}	5
^{130}Ba (n,γ)	8,77·10^{-11}	5	9,37·10^{-10}	28
^{59}Co (n,γ)	2,14·10^{-10}	1	2,09·10^{-10}	2,3
^{50}Cr (n,γ)	8,7·10^{-11}	0,5	8,63·10^{-11}	0,8
^{133}Cs (n,γ)	2,7·10^{-10}	13	2,35·10^{-10}	13
^{151}Eu (n,γ)	2,67·10^{-8}	4	4,53·10^{-8}	69
^{58}Fe (n,γ)	7,10·10^{-12}	0,7	6,30·10^{-12}	11
^{180}Hf (n,γ)	7,90·10^{-11}	4	7,84·10^{-11}	0,8
^{165}Ho (n,γ)	3,9·10^{-10}	40	4,96·10^{-10}	27
^{41}K (n,γ)	7,83·10^{-12}	5	8,11·10^{-12}	3,6
^{26}Mg (n,γ)	2,63·10^{-13}	9	2,09·10^{-13}	20
^{55}Mn (n,γ)	7,40·10^{-11}	3	7,42·10^{-11}	0,3
^{23}Na (n,γ)	2,87·10^{-12}	0,2	2,89·10^{-12}	0,7
^{85}Rb (n,γ)	4,4·10^{-12}	40	3,98·10^{-12}	9,5
^{121}Sb (n,γ)	1,0·10^{-10}	20	8,43·10^{-11}	16
^{45}Sc (n,γ)	1,45·10^{-10}	0,3	1,47·10^{-10}	1,4
^{152}Sm (n,γ)	1,77·10^{-9}	0,3	1,93·10^{-9}	9,0
^{181}Ta (n,γ)	2,61·10^{-10}	4	3,51·10^{-10}	34
^{232}Th (n,γ)	6,70·10^{-11}	2	5,77·10^{-11}	14
^{50}Ti (n,γ)	1,0·10^{-12}	12	9,80·10^{-13}	2,0
^{238}U (n,γ)	1,1·10^{-10}	9	8,76·10^{-11}	20
^{186}W (n,γ)	3,5·10^{-10}	12	3,29·10^{-10}	6,0
^{51}V (n,γ)	2,9·10^{-11}	10	2,67·10^{-11}	7,9
^{64}Zn (n,γ)	4,4·10^{-12}	4	4,41·10^{-12}	0,2

Заключение

Экспериментальное определение чувствительности метода ИНАА с использованием реактора ИГР является современной и актуальной задачей. В ходе работ, необходимых для обоснования и отработки методики ИНАА, проведены расчетные и экспериментальные исследования возможности облучения проб различного состава. В исследуемых образцах идентифицированы 36 изотопов (элементы-аналиты), определяемых с помощью метода ИНАА. К ним относятся породообразующие элементы: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti, а также такие следовые элементы, как As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Ga, Hf, Ho, La, Lu, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, V, W, Yb, Zn, Zr.

Определена чувствительность метода ИНАА и относительные погрешности измерения площади ППП в спектрах гамма-излучения образцов для конкретных условий. Чувствительность метода ИНАА при использовании полупроводникового детектора составляет для различных элементов от 0,01 до 2300 мкг/г при средней массе образца горной породы 60 мг. Результаты анализа показывают, что метод наиболее чувствителен при определении таких элементов, как Eu, Co, Sc, Sm, Yb, а наименее чувствителен при определении Fe, Mg, Mn, K.

Сравнивая результаты нейтронно-физических расчетов и экспериментов, можно отметить, что различия в значениях скорости реакций для изотопов составили до 10 %. При этом хорошая сходимость до 30 % была получена для скорости реакции на изотопах ^{130}Ba, ^{133}Cs, ^{58}Fe ^{165}Ho, ^{26}Mg ^{121}Sb ^{181}Ta ^{232}Th ^{238}U.

Результаты исследований будут использованы в дальнейшем для разработки методики инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием казахстанских исследовательских реакторов ИВГ.1М и ИГР для определения элементного состава минерального сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фронтасьева М.В. Эпитепловой нейтронный активационный анализ на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ // Ядерная физика. – 2008. – Т. 71. – № 10. – С. 1714–1725.
2. Методы рассеяния нейтронов: лабораторный практикум. – Дубна: ОИЯИ, 2013. – С. 1–53.
3. Analysis of neutron flux distribution for the validation of computational methods for the optimization of the research reactor utilization / L. Snoj, A. Trkov, R. Jacimovic, P. Rogan, G. Zerovnk, M. Ravnik // Applied Radiation and Isotopes. – 2011. – V. 69. – P. 136– 141.
4. Quality aspects of research reactor operations for instrumental neutron activation analysis held in Accra / ed. by E.H.K. Akaho, P. Bode, Dodd Bdu, J.F. Bruyn, B. Saichi, M.K. Shaat // IAEA-TECDOC-1218// IAEA. – Vienna, 2001. – P. 60.
5. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
6. Дмитриев А.Ю., Павлов С.С. Автоматизация количественного определения содержания элементов в образцах методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ // Письма в ЭЧАЯ. – 2013. – Т. 10. – № 1 (178). – С. 58–64.
7. Расчетно-экспериментальные исследования по определению чувствительности метода ИНАА проб минерального сырья с использованием реакторов ИВГ.1М и ИГР / Ю.В. Алейников, С.Б. Кожаханов, Ю.А. Попов и др. // Вестник НЯЦ РК. – 2013. – № 3. – С. 69–74.
8. Азаров В.А., Силаев М.Е. Результаты определения элементного состава веществ, полученные методом нейтронного активационного анализа с использованием экспериментальной базы РГП НЯЦ РК // Вестник НЯЦ РК РК. – 2003. – № 1. – С. 5–8.
9. Обзор результатов исследований импульсного реактора ИГР / Н.В. Горин, Я.З. Кандиев, А.Н. Щербина и др. // Вестник НЯЦ РК РК. – 2003. – № 1. – С. 50–55.
10. Фронтасьева М.В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни: обзор // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2011. – Т. 42. – № 2. – Р. 636–716.
11. Intercomparison between Neutron Activation Analysis Laboratories for Trace Elements Determination in Laustine Sediments / L.C. Dinescu, O.A. Culicov, O.G. Duliu, M.V. Frontasyeva, C.D. Oprea // Journal of trace and microprobe techniques. – 2003. – V. 21. – № 4. – P. 665–676.
12. Investigating the influence of Instrumental Neutron Activation Analysis on European Trade Glass Beads / A. Bonneau, J.-F. Moreau, R.G.V. Hancock, R. Auger, B. Emard // Proc. of the 39th International Symposium for Archaeometry. – Leuven, 2012. – P. 180–185.
13. Нейтронно-активационный анализ волос детей, больных анемией / С. Мухаммедов и др. // Атомная энергия. – 2011. – Т. 111. – № 3. – С. 171–174.
14. Neutron Activation Analysis of Fifteen GSJ Igneous Rock Reference Samples / N. Aota, Y. Miyamoto, S. Kosanda, Y. Oura, K. Sakamoto // Geostandards Newsletter. – 1994. – T. – № 18 (1). – P. 65–84.
15. 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples / S. Itoh, S. Terashima, N. Imai, H. Kamioka, N. Mita, A. Ando // Geostandards Newsletter. – 1993. – V. 17. – Iss. 1. – P. 5–79.
16. Neutron Activation Analysis of Nine GSJ Sedimentary Rock Reference Samples / N. Aota, Y. Miyamoto, S. Kosanda, Y. Oura, T. Okui, K. Sakamoto // Geostandards Newsletter. – 1994. – V. 18. – Iss. 2. – P. 185–193.
17. Административно-управленческий портал. URL: https://www.gsj.jp/en/database/ (дата обращения: 05.10.2012).
18. Glasgow D.C., Dyer F.K, Robinson L. Methods for preparing comparative standards and field samples for neutron activation analysis of soil // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1995. – T. – № 192 (2). – P. 361–370.
19. Тустановский В.Т. Оценка точности и чувствительности активационного анализа. – М.: Атомиздат, 1976. – 192 с.
20. Curie L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination // Pure Appl. Chem. – 1968. – V. 40. – № 3. – P. 583–593.
21. Inspector Advanced Topics: руководство пользователя спектрометрической системой Genie-PC: S404. – USR, 1995. – Т. 2. – Вып. 3. – 131 с.
22. Гутько В.И. Активационный анализ: курс лекций. – Минск: МГЭУ им А.Д. Сахарова, 2008. – 74 с.
23. Боуен Г., Гиббонс Д.М. Радиоактивационный анализ / пер. с англ. под ред. И.П. Алимарина. – М.: Атомиздат, 1968. – 360 с.
24. Маслов И.А., Лукницкий В.А. Справочник по нейтронному активационному анализу. – М.: Наука, 1971. – 312 с.
25. Reus U., Westmeiner W. Catalog of Gamma Rays From Radioactive Decay Atomic Data and Nuclear Data Tables. – New York: Academic Press, 1983. – V. 29. – № 1. – 192 c.
26. Browne E., Firestone R.B. Table of Radioactive Isotopes / ed. V.S. Shirley. – New York: Wiley, 1986. – 244 c.
27. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения. Публ. 38; В 2 кн., кн. 1 / пер. с англ. В.И. Попова. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 319 с.
28. MCNP – a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport / J.F. Briesmeister et al. – Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1997. – 340 c.

Поступила 24.04.2014 г.

UDC 621.039.51

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF TEST-SENSITIVITY OF INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS USING IMPULSE GRAPHITE REACTOR IGR

Yuriy V. Aleinikov,
Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center of Republic of Kazakhstan,
10, Krasnoarmeickaya street, Kurchatov, 711100, Republic of Kazakhstan.
E-mail: aleinikov@nnc.kz

Yuriy A. Popov,
Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center of Republic of Kazakhstan,
10, Krasnoarmeickaya street, Kurchatov, 711100, Republic of Kazakhstan.
E-mail: Popov@nnc.kz

Irina V. Prozorova,
Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center of Republic of Kazakhstan,
10, Krasnoarmeickaya street, Kurchatov, 711100, Republic of Kazakhstan.
E-mail: Prozorova@nnc.kz

Symbat B. Kozhakhanov,
Institute of Atomic Energy, National Nuclear Center of Republic of Kazakhstan,
10, Krasnoarmeickaya street, Kurchatov, 711100, Republic of Kazakhstan.
E-mail: kozhakhanov @nnc.kz

The relevance of the work consists in the necessity to use nondestructive testing methods when searching and exploring underground resources in extractive industry as well as at ecological researches.
The main aim of the study: *explanation of the choice of IGR reactor in the capacity of neutrons source for INAA method, consistent with the conditions of radiation, physical and technical features of the reactor.*
The methods used in the study: *instrumental neutron activation analysis; choice of optimal irradiation regimes of samples of mineral raw materials; preparation and radiation of samples in an experimental channel of IGR reactor; processing and analysis of experimental findings.*
Scientific novelty: *In the conduct of the adoption of instrumental neutron- activation analysis (INAA), based on the IGR Pulse Graphite Reactor with its unique technical characteristics, the terms to introduce the method are specified for elemental analysis of samples of mineral raw materials and external medium objects.*
The results: *The authors have selected optimal modes of irradiation of samples of mineral raw materials. The paper introduces the results of determining sensitivity of the instrumental neutron activation analysis method and response rate of radiation capture. Sensitivity analysis of the instrumental neutron activation analysis method for specific conditions of radiation and measurements was conducted. The paper introduces the experimentally determined inaccuracy in measurements of peaks area of the total absorption and the results of comparison of the calculated and experimental values of the reaction rate (n,γ) for the elements-analytes.*

Key words:
Reactor IGR, neutron activation analysis, sensitivity of the method, rate of reaction, elements-analytes, neutronic calculations.

REFERENCES

1. Frontasyeva M.V. Epiteplovoy neytronny aktivatsionny analiz na reaktore IBR-2 LNF OIYaI [Epithermal Neutron Activation Analysis on the basis of IBR-2 Reactor, Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research. *Yadernnaya fizika – Nuclear Physics*, 2008, vol. 71, no. 10, pp. 1714–1725.
2. *Metody rasseyaniya neyronov: laboratorny praktikum* [Neutron scattering techniques. Laboratory course. Joint Institute for Nuclear Research with the assistance of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation]. Dubna, JINR, 2013. pp. 1–53.
3. Snoj L., Trkov A., Jacimovic R., Rogan P., Zerovnk G., Ravnik M. Analysis of neutron flux distribution for the validation of computational methods for the optimization of the research reactor utilization. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011, vol. 69, pp. 136–141.
4. Quality aspects of research reactor operations for instrumental neutron activation analysis held in Accra. Ed. By Akaho E.H.K., Bode P., Dodd Bdu, Bruyn J.F., Saichi B., Shaat M.K. // *IAEA-TECDOC-1218*// *IAEA*. Vienna, 2001. p. 60.
5. Kuznetsov R.A. *Aktivatsionny analiz* [Activation analysis]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 344 p.
6. Dmitriev A.Yu., Pavlov S.S. Avtomatizatsiya kolichestvennogo opredeleniya soderzhaniya elementov v obraztsakh metodom neyronnogo aktivatsionnogo analiza na reaktore IBR-2 v LNF OIYaI [Automation of quantitative measurement of elements in samples by neutron activation analysis method at the IBR -2 at the LNP JINR]. *Pisma v EChAYa – Letters to EPNA*, 2013, vol. 10, no. 1 (178), pp. 58–64.
7. Aleynikov Y.V, Kozhakhanov S.B., Popov Yu.A. Raschetno-eksperimentalnye issledovaniya po opredeleniyu chuvstvitelnosti metoda INAA prob mineralnogo syrya s ispolzovaniem reaktorov IVG.1M i IGR [Calculation experimental researches to determine the sensitivity of the INAA method of samples of mineral raw materials using reactors IVG.1M and IGR]. *Vestnik NYaTs RK – Vestnik of the NNC*, 2013, no. 3, pp. 69–74.

8. Azarov V.A., Silaev M.E. Rezultaty opredeleniya elementnogo sostava veshchestv poluchennye metodom neytronnogo aktivatsionnogo analiza s ispolzovaniem eksperimentalnoy bazy RGP NYaTs RK [The results of determination of the ultimate composition of the substances obtained by neutron activation analysis using the experimental facilities of NNC RK]. *Vestnik NYaTs RK – Vestnik of the NNC*, 2003, no. 1, pp. 5–8.
9. Gorin N.V., Kandiev Ya.Z., Sherbina A.N. Obzor rezultatov issledovany impulsnogo reaktora IGR [Review of research results of impulse reactor IGR]. *Vestnik NYaTs RK – Vestnik of the NNC*, 2013, no. 1, pp. 50–55.
10. Frontasyeva M.V. Neytronny aktivatsionny analiz v naukakh o zhizni: obzor [Neutron activation analysis in the life sciences: a review]. *Fizika elementarnykh chastits i atomnogo yadra – Physics of elementary particles and atom nucleus*, 2011, vol. 42, no. 2, pp. 636–716.
11. Lucretia C. Dinescu, Otilia A. Culicov, Octavian G. Duliu, Marina V. Frontasyeva, Cristiana D. Oprea. Intercomparison between Neutron Activation Analysis Laboratories for Trace Elements Determination in Laustine Sediments. Journal of trace and microprobe techniques, 2003, vol. 21, № 4, pp. 665–676.
12. Bonneau A., Moreau J.-F., Hancock R.G.V., Auger R., Emard B. Investigating the influence of Instrumental Neutron Activation Analysis on European Trade Glass Beads. *Proceedings of the 39 th International Symposium for Archaeometry*. Leuven, 2012. pp. 180–185.
13. Mukhammedov S. Neytronno-aktivatsionny analiz volos detey, bolnykh animiey [Neutron activation analysis of hair of children suffering of anemia]. *Atomnaya energiya – Atomic Energy*, 2011, vol. 111, vol. 3, pp. 171–174.
14. Aota N., Miyamoto Y., Kosanda S., Oura Y., Sakamoto K. Neutron Activation Analysis of Fifteen GSJ Igneous Rock Reference Samples. *Geostandards Newsletter*, 1994, vol. 18, Iss. 1, pp. 65–84.
15. Itoh S., Terashima S., Imai N., Kamioka H., Mita N., Ando A. 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Geostandards Newsletter*, 1993, vol. 17, Iss. 1, pp. 5–79.
16. Aota N., Miyamoto Y., Kosanda S., Oura Y., Okui T., Sakamoto K. Neutron Activation Analysis of Nine GSJ Sedimentary Rock Reference Samples. *Geostandards Newsletter*, 1994, vol. 18, Iss. 2, pp. 185–193.
17. *Administrativno-upravlenchesky portal* [Administrative-and-managerial portal]. Available at: https://www.gsj.jp/en/database/ (accessed 5 October 2012).
18. Glasgow D.C., Dyer F.K., Robinson L. Methods for preparing comparative standards and field samples for neutron activation analysis of soil 1995. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1995, vol. 192, Iss. 2, pp. 361–370.
19. Tustanovsky V.T. *Otsenka tochnosti i chuvstvitelnosti aktivatsionnogo analiza* [Estimated accuracy and sensitivity of the activation analysis]. Moscow, Atomizdat Publ., 1976. 192 p.
20. Curie L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Pure Appl. Chem.*, 1968, vol. 40, no. 3, pp. 583–593.
21. Inspector Advanced Topics: user directory by spectrometric system Genie-PC: S404. USR, 1995, vol. 2, no. 3, 162 p.
22. Gutko V.I. Aktivatsionny analiz: kurs lektsy [Activation analysis: course of lecture]. Minsk, MSEU named of A.D. Sakharov Press, 2008. 74 p.
23. Bowen G., Gibbons D.M. Radioaktivatsionny analiz [Radioactivation analysis]. Translated from English. Under the editorship of. I.P. Alimarin. Moscow, Atomizdat Publ., 1968. 360 p.
24. Maslov I.A., Luknitsky V.A. *Spravochnik po neytronnomu aktivatsionnomu analizy* [Guide for neutron activation analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 312 p.
25. Reus U., Westmeiner W. *Catalog of Gamma Rays from Radioactive Decay. Atomic Data and Nuclear Data Tables*. New York, Academic Press, 1983, vol. 29, no. 1, 192 p.
26. Browne E., Firestone R.B. *Table of Radioactive Isotopes*. V.S. Shirley (Ed.). New York, Wiley, 1986, 244 p.
27. *Skhemy raspada radionuklidov. Energiya i intensivnost izlucheniya. Publ. 38* [Radionuclide decay scheme. Energy and radiation intensity: Publication 38 ICRP]. Translated from English by V.I. Popov. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. B. 1, 319 p.
28. Briesmeister J.F. *MCNP – a general Monte-Carlo Code for neutron and photon Transport*. Los Alamos, Los Alamos National Laboratory, 1997, 340 p.

Received 24 April 2014.

УДК 665.753.4

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Бурюкин Федор Анатольевич,
канд. хим. наук, доцент каф. химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа Сибирского федерального университета, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: FBuryukin@sfu-kras.ru

Косицына Светлана Сергеевна,
аспирант кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа Сибирского федерального университета, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: kositcyna_ss@mail.ru

Савич Сергей Александрович,
магистрант кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа Сибирского федерального университета, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: savichiv@ya.ru

Смирнова Екатерина Владимировна,
инженер-технолог Технического отдела ОАО «АНПЗ ВНК», Россия, 662110, Красноярский край, Большеулуйский район, промзона. E-mail: SmirnovaEV@anpz.rosneft.ru

Хандархаев Сергей Васильевич,
главный технолог ОАО «АНПЗ ВНК», Россия, 662110, Красноярский край, Большеулуйский район, промзона. E-mail: KhandarkhaevSV@anpz.rosneft.ru

Актуальность работы обусловлена потребностью регионов Сибири и Дальнего Востока в увеличении производства зимнего и арктического дизельного топлива ЕВРО путем совершенствования существующей технологической схемы процесса гидродепарафинизации прямогонных дизельных фракций.
Цель работы: *увеличение выхода дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными и экологическими характеристиками для применения в регионах России с холодным и арктическим климатом путем модернизации технологического оформления секции гидроочистки дизельного топлива в комплексе с эффективным использованием современного пакета катализаторов фирмы «ALBEMARLE» и «AXENS» и подбора оптимальной рецептуры компаундирования компонентов для получения ДТ класса 4 вид III и сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368–2005.*
Методы исследования: *стандартизованные методики определения показателей качества нефтепродуктов (компонентов сырья процесса гидродепарафинизации до и после гидроочистки, топлива дизельного на соответствие ГОСТ Р 52368–2005), а именно ASTM D 4052, ГОСТ 2177, ГОСТ 20287, ГОСТ 5066, ГОСТ 6356, ГОСТ Р 51947, ГОСТ 22254.*
Результаты: *разработана новая схема переобвязки основного и дополнительного реакторов, блока стабилизации секции гидроочистки, выполнен подбор состава газосырьевой смеси в качестве сырья секции гидроочистки, экспериментально составлены компоновки образцов дизельного топлива класса 4 вид III и ДТ сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368–2005.*

Ключевые слова:
Дизельное топливо, гидродепарафинизация, гидроочистка, низкотемпературные характеристики.

Введение

Для соответствия современным требованиям технического развития и экологии, а также для расширения возможностей в реализации готовой продукции на отечественном и зарубежных рынках российские нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) разрабатывают план модернизации и развития производств применительно к конкретным условиям каждого НПЗ [1–4].

В целом основными для российской нефтеперерабатывающей промышленности направлениями развития являются:

- увеличение глубины переработки нефти на НПЗ;
- соответствие продукции (бензина, дизельного и котельного топлива) современным требованиям евростандартов;
- рационализация использования производственных мощностей и увеличение энергоэффективности производства;

- совершенствование систем контроля и оптимизации существующих установок для повышения эффективности, надежности и выполнения требований охраны окружающей среды и безопасности работы [5].

В последнее время ежегодно увеличивается доля легкового автотранспорта, использующего дизельное топливо (ДТ). В 2009–2013 гг. среднегодовой темп прироста автотранспорта, работающего на ДТ, составил ~6 % [6]. Следует отметить, что потребность в зимнем и арктическом ДТ составляет 40 % от общего потребления. Однако российскими НПЗ производится в основном летнее ДТ (85 %), зимнего ДТ выпускается в 6 раз меньше (14 %), арктическое ДТ составляет 1 % от объема производства [7, 8]. В России, большая часть территорий которой находится в зоне суровых климатических условий, соотношение зимних и летних марок топлива гораздо ниже, чем в Канаде и скандинавских странах (12 и 20–25 %, соответственно) [9].

В общем, по данным 2009 г., доля дизельного топлива классов 3, 4 и 5 составила 20 % (13,4 млн т) в общем объеме произведенного дизельного топлива [5].

Однако, в то время как все экономически развитые страны уже в 2000 г. перешли на производство дизельных топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов и серы (не более 0,035 %), в России лишь двенадцать НПЗ освоили частичный выпуск дизельных топлив с содержанием серы до 0,05 % [9].

В настоящее время в России действует ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное ЕВРО», регламентирующий выпуск ДТ ЕВРО по 6 сортам для использования в условиях умеренного климата (A, B, C, D, E, F) и 5 классов для использования в условиях холодного и арктического климата (0, 1, 2, 3, 4, 5) [10].

Наличие в дизельном топливе механических примесей, воды, смолистых веществ, молекулярной структуры парафинов и мыл нафтеновых кислот негативно влияет на эффективность и надежность работы топливной аппаратуры двигателя [11].

Например, входящие в состав ДТ высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие достаточно высокие температуры плавления, определяют низкотемпературные свойства топлива. Понижение температуры окружающей среды приводит к выпадению н-парафинов из топлива в виде кристаллов различной формы. Протекание этого процесса приводит к забивке топливной аппаратуры кристаллами парафинов.

Для зимних ДТ требуемые показатели низкотемпературных характеристик достигаются в результате снижения содержания высококипящих парафинов нормального строения при оптимальном соотношении с низкокипящими н-парафинами C_{10}–C_{15}, углеводородами изостроения и моноциклическими ароматическими углеводородами, которые являются растворителями высококипящих н-парафинов. Основными способами получения зимних ДТ являются [12–14]:

- уменьшение содержания высококипящих н-парафинов C_{20}–C_{26} в тяжелой части дизельного дистиллята путем снижения температуры конца кипения дизельной фракции, что ведет к неполному использованию потенциала нефти по дизельной фракции;
- смешение с керосиновой фракцией, приводящее к снижению температуры помутнения ДТ за счет увеличения содержания в нем н-алканов C_6–C_{14}. Однако введение 10 % (мас.) керосиновой фракции меньше влияет на низкотемпературные свойства, чем удаление из него концевых фракций. Разбавление ДТ керосином приводит к снижению его цетанового числа, вязкости, температуры вспышки и ухудшению смазывающей способности. Кроме того, топливо, содержащее керосиновые фракции, не соответствует требованиям ГОСТ Р 52368–2005 по показателю «фракционный состав». Совершенно очевидно, что этот способ негативно сказывается на качестве выпускаемой продукции;
- добавление присадок, улучшающих прокачиваемость при низких температурах, оказывает, незначительное воздействие на температуру помутнения. Большинство исследователей считают, что депрессорные присадки адсорбируются на поверхности образующихся кристаллов парафинов и лишь препятствуют их агрегации с формированием объёмного каркаса. Такие присадки будут ограниченно эффективны, они приводят к расслоению топлива при достижении нижнего температурного барьера;
- адсорбционная (цеолитная) или карбамидная деперафинизация. Получение парафина снижает общий объём производства топлив за счет неполного вовлечения в товарный продукт сырья депарафинизации;
- каталитическая депарафинизация в атмосфере водорода. При этом нормальные и слаборазветвленные парафиновые углеводороды селективно подвергаются крекингу на низкомолекулярные и изомеризуются. В процессе получаются топлива с высоким цетановым числом, что обусловлено образованием парафиновых соединений за счет раскрытия кольца и отделения парафиновых боковых цепей от более крупных ароматических и сернистых компонентов.

Таким образом, можно сделать вывод, что дефицит выпуска зимних видов ДТ объясняется тем, что при производстве низкозастывающих топлив требуется снизить температуру конца кипения дизельной фракции, что приводит к снижению суммарного выхода светлых нефтепродуктов. При организации производства низкозастывающих ДТ с ультранизким содержанием серы нефтеперерабатывающим предприятиям необходимо одновременно решать две сложные задачи: улучшение низкотемпературных свойств и значительное углубление гидроочистки.

Включение в технологическую схему НПЗ процесса каталитической гидродепарафинизации позволяет в широких пределах преобразовывать химический состав исходного сырья, значительно увеличить степень его использования и, следовательно, повысить выход и качество целевых продуктов.

Опыт производства в России низкозастывающих ДТ с содержанием серы 50 и 10 ppm показывает, что процесс депарафинизации в среде водорода хорошо интегрируется с процессом глубокого гидрообессеривания [15]. Для внедрения процесса гидродепарафинизации можно использовать существующие установки гидроочистки без существенных изменений технологической схемы или строительства новых установок.

Внедрение процесса гидродепарафинизации, совмещенного с процессом гидроочистки, стало в 2006 г. одним из этапов модернизации производств Ачинского НПЗ, направленной на обеспечение выпуска летних и зимних ДТ, соответствующих современным экологическим и эксплуатационным требованиям [12, 14].

Методы и методики исследований

Техническое перевооружение установки гидроочистки ДТ (секция 300/1), входящей в комбинированную установку по переработке нефти ЛК-6Ус, включало в себя ввод в строй дополнительного реактора (Р-301А), установленного последовательно с существующим реактором гидроочистки (Р-301), и реконструкцию блока стабилизации, так как процесс гидродепарафинизации связан с гораздо более высоким выходом углеводородного газа и бензина, чем было предусмотрено в первоначальном проекте.

В зимнее время Ачинский НПЗ производит ДТ класса 2 вид II. Технологический процесс получения ДТ ЕВРО на Ачинском НПЗ включает в себя следующие операции:

- электрообезвоживание и электрообессолевание нефти (установка ЭЛОУ);
- прямая атмосферная перегонка нефти (секция 100 установки ЛК-6Ус) с получением керосиновой прямогонной фракции, дизельной фракции и прямогонного погона утяжеленного фракционного состава (УФС);
- вакуумная перегонка мазута на вакуумной колонне К-1 установки ВТ-битумная с получением барометрического соляра (фракции до 350 °С) и верхнего циркуляционного орошения (фракция до 360 °С);
- каталитическая депарафинизация и гидроочистка смеси фракций (секция С-300/1 установки ЛК-6Ус): средней дизельной фракции колонны К-103/2, прямогонного погона УФС колонны К-103/3, барометрического соляра и верхнего циркуляционного орошения колонны К-1 установки ВТ-битумная с получением гидроочищенных (далее – г/о) компонентов: бокового погона колонны К-301 и дизельной фракции (куб колонны К-301);
- гидроочистка керосиновой прямогонной фракции (секция С-300/2 установки ЛК-6Ус) с получением г/о керосиновой фракции;
- смешение компонентов с получением базового ДТ;
- вовлечение в базовое топливо присадок с получением товарного ДТ требуемого качества;
- контроль качества в ходе изготовления и окончательная приемка продукции.

Основными компонентами, вовлекаемыми в сырье процесса гидродепарафинизации, являются фракция керосиновая колонны К-103/1, фракция дизельная колонны К-103/2, прямогонный погон утяжеленного фракционного состава (УФС), барометрический соляр установки ВТ-битумная, верхнее циркуляционное орошение колонны К-1 установки ВТ-битумная.

Смешение компонентов сырья осуществляется в сырьевых резервуарах установки гидроочистки дизельного топлива с возможностью подачи дизельной фракции колонны К-103/2 на прием сырьевых насосов, что позволяет оперативно корректировать качество сырьевого потока.

С целью подбора оптимальной рецептуры компаундирования компонентов дизельного топлива, а также с целью оценки эффективности проводимых мероприятий сотрудниками Института нефти и газа СФУ были проведены лабораторные исследования по определению показателей качества сырья установки гидродепарафинизации, компонентов смешения ДТ класса 4 вид III и сорта E (F) вид II по ГОСТ Р 52368–2005 для применения в регионах России с холодным и арктическим климатом и конечного продукта с использованием стандартизованных методик.

Результаты исследований

Рассматривая различные современные технологии перехода на производство ДТ для арктического климата класса 4 вид III, специалисты предприятия, основываясь на проведенных исследованиях, пришли к выводу о необходимости реализации следующих мероприятий.

1. Переобвязка реактора Р-301Б объемом 110 м^3 с включением первым в системе хода сырья и реактора Р-301А объемом 70 м^3 с включением вторым по ходу сырья (рисунок).
2. На блоке стабилизации с целью достаточного отбора компонента ДТ зимнего, выводимого боковым погоном из К-301 в отпарную колонну К-301/1 до объемов не менее 80 м^3/ч предлагается выполнить следующие мероприятия:
   - увеличить диаметр линии вывода бокового погона из К-301 в К-301/1 с ДУ=150 мм до ДУ=200 мм;
   - смонтировать запорно-регулирующую арматуру на каждом потоке перед входом в печь П-303;
   - произвести расчет печи П-303 с целью увеличения температуры выхода продукта из печи. Необходимость увеличения темпера-

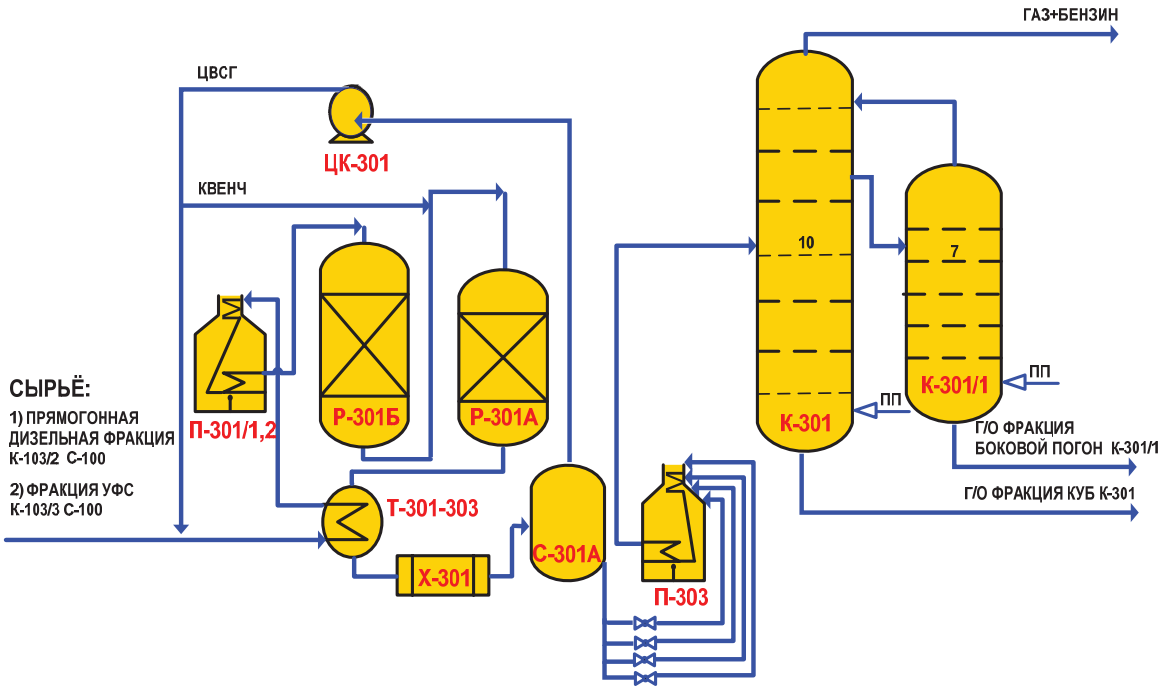


Рисунок. *Принципиальная технологическая схема секции гидроочистки ДТ С-300/1, где: Р-301А – реактор депарафинизации; Р-301Б – реактор гидроочистки; П-301/1,2, П-303 – печь; ЦК-301 – циркуляционный компрессор водородсодержащего газа; Т-301–303 – теплообменники реакторного блока; Х-301 – воздушный холодильник; С-301А – сепаратор высокого давления; К-301 – колонна стабилизации; К-301/1 – колонна стабилизации бокового погона К-301; ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ; пп – перегретый водяной пар; г/о – гидроочищенная фракция*

Figure. *Process flow diagram of diesel fuel C-300/1 hydrotreating section, where P-301A is the hydrodewaxing reactor; P-301Б is the hydrotreating reactor; П-301/1,2, П-303 is the furnace; ЦК-301 is the circulation compressor of hydrogen-containing gas; T-301–303 is the heat-transfer device of the reactor block; X-301 is the ait condenser; C-301A is the high pressure separator; K-301 is the stabilizer column; K-301/1 is the stabilizer column of side stream K-301; ЦВСГ is the circulation hydrogen-containing gas; пп is the overheated water vapor; г/о is the hydrotreated cut*

туры до 255 °С установлена в период опытного пробега установки.

Вниз колонны К-301 и колонны К-301/1 подается перегретый водяной пар для снижения парциального давления нефтепродуктов.

3. На секции гидроочистки керосина С-300/2 следует ужесточить температурный режим реактора Р-302, что позволит снизить содержание серы в керосине до уровня 3 ppm и получить компонент ДТ для арктического климата класса 4 вид III.

Физико-химические показатели вовлекаемых в сырье гидроочистки компонентов с указанием метода испытания представлены в табл. 1.

Результаты определения показателей качества компонентов для получения ДТ класса 4 вид III и сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368–2005 представлены в табл. 2.

Результаты лабораторных испытаний (табл. 3) образца ДТ, полученных по предлагаемой схеме модернизации производства, показали, что по фракционному составу, плотности, содержанию серы и температуре помутнения образец соответствует требованиям ГОСТ Р 52368.

Обсуждение результатов

Технологическое решение по переобвязке реактора Р-301Б основано на том, что реакции в процессе гидроочистки дизельных фракций носят экзотермичный характер. Реактор с катализатором депарафинизации в этом случае должен быть вторым по ходу сырья с возможностью регулирования температурного режима работы реакторного блока путем подачи квенча (холодного водорода).

Сырьем секции С-300/1 является смесь фракций К-103/2 и К-103/3 из секции 100. Соотношение фракций зависит от поставленной производственной задачи: при производстве ДТ зимнего доля фракции К-103/2 в соотношении с фракцией К-103/3 увеличивается. При производстве дизельного топлива летнего увеличивается доля фракции К-103/3 в сырье секции 300/1, а избыток К-103/2 выводится на приготовление топлива маловязкого судового или в резерв для последующего приготовления ДТ летнего.

В настоящее время разработано большое количество эффективных катализаторов гидроочистки, высокая эффективность которых доказана экспериментальными исследованиями [16–18].

В реакторе Р-301Б на катализаторах гидрообессеривания KF-757–1.3Q STARS фирмы ALBEMARLE и HR-626 фирмы «AXENS» происходит гидрирование сернистых, азотистых, кислородсодержащих и непредельных соединений, содержащихся в смесевом сырье. Реакции гидрирования

Таблица 1. *Показатели качества компонентов сырья процесса гидродепарафинизации*
Table 1. *Quality indices of hydrodewaxing raw material components*

Наименование Title	Фракция керосиновая колонны К-103/1 Paraffin cut of K-103/1 column	Фракция дизельная колонны К-103/2 Diesel cut of K-103/2 column	Прямогонный погон УФС Straight-run heavy cut	Барометрический соляр установки ВТ-битумная Off-spec summer diesel cut of VT-bitumen device	Верхнее циркуляционное орошение колонны К-1 установки ВТ-битумная Upper circulation reflux of K-1 column in VT-bitumen device	Нормативный документ на метод испытания Regulatory document for the tests
Плотность при 20 °С, кг/м^3 Density at 20 °С, kg/m^3	789,3	837,7	872,1	–	–	ASTM D 4052
Фракционный состав: Atmospheric distillation: температура начала кипения, °С: initial boiling point, °С: выход фракций (%),°С percent evaporated (%),°С 10 50 90 96	 133 159 181,4 196 –	 182 223 261 301 312	 226 292 339 358 360	 249 285 308 331 340	 324 334 347 366 380	ГОСТ 2177
$T_{застывания}$, °С Pour Point, °С	–	–27	–	–14	6	ГОСТ 20287
$T_{вспышки}$, °С Flash Point, °С	33	69	111	109	181	ГОСТ 6356
Массовая доля серы, % Sulfur content, %	0,029	0,222	0,584	0,642	0,797	ГОСТ Р 51947

Таблица 2. *Показатели качества компонентов для получения ДТ класса 4 вид III и сорта Е (F) вид II по ГОСТ Р 52368–2005*
Table 2. *Quality indices of components for obtaining diesel fuel of the class 4 type III and kind E (F) type II according to the GOST P 52368–2005*

Наименование Title	Гидроочищенная фракция бокового погона К-301/1 К-301/1 side stream cut	Гидроочищенная дизельная фракция из куба К-301 diesel cut of К-301	Гидроочищенная керосиновая фракция С-300/2 paraffin cut С-300/2	Нормативный документ на метод испытания Regulatory document for the tests
Плотность при 20, кг/м^3 Density at 20 kg/m^3	818,7	842,8	795,1	ASTM D 4052
Фракционный состав: Atmospheric distillation: температура начала кипения, °С: initial boiling point, °С: выход фракций (%),°С percent evaporated (%),°С 10 50 90 96/98	 182 200 217 239 248	 197 234 270 326 345	 155 173 191 206 214	ГОСТ 2177
$T_{вспышки}$, °С Flash Point, °С	53	65	34	ГОСТ 6356
Предельная температура фильтруемости, °С Maximum filtration temperature, °С	–53	–21	–	ГОСТ 22254
T_{cloud}/ $T_{crystallization}$, °С	–/–51	–/–17	–/–62	ГОСТ 20287 ГОСТ 5066
Содержание серы, ppm Sulfur content, ppm	0,4	1,4	3	ГОСТ Р 51947

прямогонных фракций протекают с незначительным тепловым эффектом, в результате чего температура на выходе из реактора может повышаться на 10–20 °С [19].

Газосырьевая смесь (ГСС) идет в реактор Р-301А, где на катализаторе обессеривания и деазотирования KF-859–1.5Q и катализаторе депарафинизации KF-1102–3 фирмы «ALBEMARLE» происходит частичный гидрокрекинг углеводородов C_{14}–C_{16} с образованием легких углеводородов и частичной изомеризацией, а также образование легких бензиновых фракций (эндотермические реакции).

Таблица 3. *Требования к качеству образца ДТ в соответствии с ГОСТ Р 52368–2005.*
Table 3. *GOST P 52368–2005 quality requirements for diesel fuel sample*

Наименование Title	Норма для сорта Е (F) вид II Standard for sort E (F) kind II	Фактический показатель с вовлечением пакета присадок Real index with additives package	Норма для класса 4 вид III Standard for class 4 kind III	Фактический показатель с вовлечением пакета присадок Real index with additives package
Цетановое число, не менее Cetane number, not less	51,0	51,2	47	48
Плотность при 15 °С, кг/м^3 Density at 15 °C, kg/m^3	820–845	833,3	800–840	838,2
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше Maximum filtration temperature, °C, not higher	–15	–21	–44	–49
Массовая доля серы, мг/кг, не более Sulfur content, mg/kg, not more	50	40	10	7,7
$T_{вспышки}$ в закрытом тигле, °С, не ниже Flash point in a closed cut, °C, not lower	55	56	30	44
Смазывающая способность мкм, не более Lubricating capacity, μm, not more	460	440	460	396
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с Kinematic viscosity at 40 °C, mm^2/s	2,00–4,50	2,8	1,20–4,00	2,01
Фракционный состав, выход до температуры (% об.) Atmospheric distillation, percent evaporated (% vol.) до 180 °С, не более/ up to 180 °C, not more до 250 °С, не более/ up to 250 °C, not more до 350 °С, не менее/ up to 350 °C, not less 95 % об. перегоняется при температуре, не выше 95 % vol. evaporated up to temperature, not higher (°C)	 – 65 85 360	 – 47 97 325	 10 – 95 –	 3,0 – 98,0 314

При температуре 400 °С входа ГСС по предложенной схеме в Р-301Б, предполагаемая температура выхода ГСС из реактора составит 420–425 °С, что является предельной температурой для работы катализатора депарафинизации. Это обстоятельство регламентирует необходимость использования линии подачи квенча (температура квенча 80 °С) на вход ГСС в Р-301А. Отсутствие подачи квенча на вход в Р-301А может вызвать более значительный крекинг с выделением углеводородного газа и бензиновой фракции, что значительно снизит выход балансового количества ДТ.

Проектирование переобвязки реакторов позволит стабильно получать ДТ с содержанием серы ниже 50 ppm. Причем реактор депарафинизации возможно подключить с байпасной линией, для исключения потерь выхода ДТ в летний период работы.

С перспективным переходом на производство ДТ с остаточным (ультранизким содержанием серы (10 ppm)) потребуется более жесткий температурный режим при эксплуатации катализатора гидроочистки.

На основе экспериментальных исследований составлены компоновки образцов ДТ класса 4 вид III и ДТ сорта Е (F) вид II при одновременном производстве этих марок ДТ, а также проведена технико-экономическая оценка предлагаемого варианта производства по сравнению с действующей схемой.

Смешение компонентов ДТ предлагается осуществлять в трубопроводе при откачке в товарный резервуар или непосредственно в товарном резервуаре.

Для повышения противоизносных свойств производимых топлив и получения запаса по цетановому числу необходимо компаундирование с противоизносной и цетаноповышающей присадками. В соответствии с технологической схемой, введение присадок осуществляется на узле ввода присадок путем раздельной подачи их концентратов в базовое ДТ. Не исключена возможность подачи присадок в рабочем растворе, что позволит за счет эффективного перемешивания снизить удельные расходы присадок. Расход может меняться в зависимости от качественных характеристик базового топлива.

Выводы

Таким образом, предлагаемая схема модернизации в комплексе с эффективным использованием современного пакета катализаторов фирмы «ALBEMARLE» и «AXENS» позволит Ачинскому НПЗ стабильно производить ДТ класса 4 вид III с необходимыми показателями низкотемпературных свойств, а также выполнять экологические требования по содержанию серы в товарных нефтепродуктах.

Вовлечение гидроочищенной керосиновой фракции в производство ДТ зимнего позволит значительно увеличить его выпуск, улучшить его низкотемпературные характеристики и в большей степени вовлекать гидроочищенную фракцию УФС (кубовый продукт К-301). Незадействованные в производстве ДТ прямогонные дизельные фракции УФС предлагается направить в производство топлива маловязкого судового.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меркулов Д.В. Современное состояние процессов вторичной переработки нефти и производственные возможности нефтеперерабатывающей промышленности России // Научные труды Института народнохозяйственного прогнозирования РАН. – 2011. – Т. 9. – С. 496–521.
2. Халикова Д.А., Меньшикова Т.С. Сравнение ключевых показателей дизельных топлив зарубежного и отечественного производств // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 226–227.
3. Нефедов Б.К. Современные технологии нефтепереработки для модернизации действующих установок НПЗ // Катализ в промышленности. – 2007. – № 1. – С. 17–22.
4. Малобюджетная модернизация действующих НПЗ на углубление переработки нефти / А.К. Курочкин, А.В. Курочкин, Р.Н. Гимаев, А.А. Курочкин // Территория нефтегаз. – 2006. – № 12. – С. 44–49.
5. Нефедов Б.К. Пути развития и модернизация российских НПЗ // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 33–39.
6. Анализ рынка дизельного топлива в России в 2006–2010 гг., прогноз на 2011–2015 гг. URL: http://businesstat.ru/ (дата обращения: 21.02.2014).
7. Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России / Т.Н. Митусова, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, М.В. Калинина, Н.Я. Виноградова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – С. 6–8.
8. О технических требованиях к качеству моторных топлив для автомобильной техники / В.В. Соколов, Д.В. Извеков, Б.М. Бунаков, Ю.В. Шюте // Труды НАМИ. – 2010. – № 244. – С. 123–135.
9. Рудин М.Г. Переработка нефти. Состояние и перспективы // Нефтехимия. – 2007. – № 4. – С. 269–275.
10. ГОСТ Р 52368–2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2009. – 9 с.
11. Татаров Л.Г., Степанидина О.Н., Тарасов Ю.С. Качество дизельного топлива // Вестник ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2008. – № 1. – С. 57–59.
12. Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами / Ю.М. Касюк, О.А. Дружинин, Д.А. Мельчаков, С.В. Хандархаев, В.М. Пичугин, В.П. Твердохлебов // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 3. – С. 12–16.
13. Дружинин О.А., Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А. Деструктивные процессы гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов // Наука и технология углеводородов. – 2003. – № 1. – С. 71–74.
14. Unit for Exhaustive Hydrorefining of Diesel Fuel. Construction and Startup at Rosneft' Oil Co.-Komsomorsk Oil Refinery OJSC / V.V. Napadovskii, V.V. Ezhov, K.V. Baklashov, Yn.N. Lebedev, A.S. Levandovskii, V.V. Melekhin, V.G. Zaitsev // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2006. – V. 42. – № 5. – P. 325–331.
15. Erkina L.I., Feigin S.A., Radchenko E.D. Basic problems in production of winter types of diesel fuel // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1978. – V. 14. – № 7. – P. 34–36.
16. Commercialization of Production of Ecologically Clean Diesel Fuel / L.N. Osipov, E.F. Kaminskii, A. Gimbutas, N.Ya. Vinogradova, K. Rushkis, V.A. Khavkin, et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1998. – V. 34. – № 6. – P. 330–333.
17. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции / Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.В. Занин, Ю.И. Ландль, А.А. Таурщиков // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 83–86.
18. Кунанбаева И.А. Применение процесса гидрокаталитической депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – № 5. – С. 80–83
19. P.R. Robinson, G.E. Dolbear. Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals // Practical Advances in Petroleum Processing. – 2006. – P. 177–218. URL: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-25789-1_7 (дата обращения: 18.03.2014).

Поступила 20.05.2014 г.

UDC 665.753.4

IMPROVING THE QUALITY OF WAXY DIESEL FUELS AT CATALYTIC HYDRODEPARAFFINIZATION

Fedor A. Buryukin,
Cand. Sc., Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue,
Krasnoyarsk, 660041, Russia. E-mail: FBuryukin@sfu-kras.ru

Svetlana S. Kositsyna,
Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue,
Krasnoyarsk, 660041, Russia. E-mail: kositcyna_ss@mail.ru

Sergey A. Savich,
Siberian Federal University, 79, Svobodny avenue,
Krasnoyarsk, 660041, Russia. E-mail: savichiv@ya.ru

Ekaterina V. Smirnova,
Achinsk Refinery industrial area, Bolsheuluisky district, 662110,
Krasnoyarsk territory, Russia. E-mail: SmirnovaEV@anpz.rosneft.ru

Sergey V. Handarhaev,
Achinsk Refinery industrial area, Bolsheuluisky district, 662110,
Krasnoyarsk territory, Russia. E-mail: KhandarkhaevSV@anpz.rosneft.ru

Relevance of the work is caused by the need of regions of Siberia and the Far East in increasing production of winter and the EURO Arctic diesel fuels improving the existing technological scheme of hydrodewaxing of straight-run diesel fractions.
The main aim of the paper: *increasing the efficiency of existing technologies for producing diesel fuels with the improved low-temperature and ecological characteristics for application in regions of Russia with cold and Arctic climate by upgrading the technological clearance of section hydrotreating of diesel fuel, the effective use of modern package of catalysts firm «ALBEMARLE» and «AXENS» and selecting the optimum recipe compounding of ingredients.*
Research methods: *standardized techniques for determining quality parameters of oil products (components of raw materials of hydrodewaxing before and after hydrotreating, diesel fuel in accordance with GOST P 52368–2005), namely ASTM D 4052, GOST 2177, GOST 20287, GOST 5066, GOST 6356, GOST P 51947, GOST 22254.*
Results: *The authors have developed a new system to increase the production of diesel fuel with improved low-temperature and ecological characteristics. The modernization included the rebinding of the main and additional reactors, the block of stabilization of section of hydrotreating and selection of composition of gas-raw mix as raw materials of section of hydrotreating. The composition of the samples of diesel fuel of a class 4 type III and diesel fuel of a grade E (F) type II in accordance with GOST R 52368–2005 was picked up experimentally.*

Key words:
Diesel fuel, hydrodewaxing, hydrotreating, low temperature performance.

REFERENCES

1. Merkulov D.V. Sovremennoe sostoyanie protsessov vtorichnoy pererabotki nefti i proizvodstvennye vozmozhnosti neftepererabatyvayushchey promyshlennosti Rossii [Current state of the secondary refining processes and manufacturing capabilities of refining industry in Russia]. *Nauchnye trudy Instituta narodnokhozyaystvennogo prognozirovaniya RAN*, 2011, vol. 9, pp. 496–521.
2. Khalikova D.A, Menshikova T.S. Sravnenie klyuchevykh pokazateley dizelnykh topliv zarubezhnogo i otechesvennogo proizvodstva [Comparison of key indicators of diesel fuels of foreign and domestic production]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologiheskogo Universiteta*, 2012, vol. 15, no. 9, pp. 226–227.
3. Nefedov B.K. Sovremennye tekhnologii neftepererabotki dlya modernizatsii deystvuyushchikh ustanovok NPZ [Modern oil refinery technologies for modernization of existing units at Refineries]. *Kataliz v promishlennosty*, 2007, no. 1, pp. 17–22.
4. Kurochkin A.K., Kurochkin A.V., Gimaev R.N., Kurochkin A.A. Malobyudzhetnaya modernizatsiya deystvuyushchikh NPZ na uglublenie pererabotki nefti [Low-budget modernization of existing refineries to deepen refining]. *Territoriya neftegaz*, 2006, no. 12, pp. 44–49.
5. Nefedov B.K. Puti razvitiya i modernizatsiya rossiyskikh NPZ [Ways of development and modernization of Russian refineries]. *Kataliz v promishlennosty*, 2008, no. 1, pp. 33–39.
6. *Analiz rynka dizelnogo topliva v Rossii v 2066–2010 gg, prognoz na 2011–2015 gg.* [Analysis of diesel fuel market in Russia in 2006–2010, forecast for 2011–2015]. Available at: http://businesstat.ru/ (accessed 21 February 2014).
7. Mitusova T.N., Khavkin V.A. Gulyaeva L.A., Kalinina M.V., Vinigradova N.Ya Sovremennoye sostoyaniye proizvodstna nizkozastyvayushchikh dizelnykh topliv na zavodakh Rossii [Current state of production of waxy diesel fuels at Russian factories]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy*, 2012, no. 2, pp. 6–8.
8. Sokolov V.V., Izvekov D.V., Bunakov B.M., Shyute Yu.V. O tekhnicheskikh trebovaniyakh k kachestvu motornykh topliv dlya avtomobilnoy tekhniki [On technical requirements for the quality of motor fuels for automotive vehicles]. *Trudy NAMI*, 2010, no. 244, pp. 123–135.
9. Rudin M.G. Oil refining in Russia: Current status and prospects. *Petroleum Chemistry*, 2007, vol. 47, no. 4, pp. 245–249.
10. GOST R 52368–2005 Diesel fuel EVRO. Specifications. Moscow, Standartinform, 2009. 9 p.

11. Tatarov L.G., Stepanidina O.N., Tarasov Yu.S. Kachestvo dizelnogo topliva [Diesel fuel quality]. *Vestnik ulyanovskoy gosudarstvennoy selskokhozyaystvennoy akademii*, 2008, no, 1, pp. 57–59.
12. Kasuk U.M., Druzhinin O.A., Melchakov D.A., Khandarkhaev S.V., Pichugin V.M., Tverdokhlebov V.P. Opyt modernizatsii proizvedstva dizelnogo topliva s uluchshenymi nizkotemperaturnimi svoysvami [Experience in modernization of producing diesel fuel with improved low-temperature properties]. *Tekhnologii nefty i gaza*, 2009, no. 3, pp. 12–16.
13. Druzhinin O.A., Konovalchikov O.D., Khavkin V.A. Destruktivnye protsessy gidrogenizatsionnogo oblagorazhivaniya dizelnykh distillyatov [Destructive processes of hydrogenation refining of diesel distillates]. *Nauka i tehnologija uglevodorodov* – Science and Technology of hydrocarbons, 2003, no. 1, pp. 71–74.
14. Napadovskii V.V., Ezhov V.V., Baklashov K.V., Lebedev Yn.N., Levandovskii A.S., Melekhin V.V., Zaitsev V.G. Unit for Exhaustive Hydrorefining of Diesel Fuel. Construction and Startup at Rosneft' Oil Co.-Komsomorsk Oil Refinery OJSC. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, vol. 42, no. 5, pp. 325–331.
15. Erkina L.I., Feigin S.A., Radchenko E.D. Basic problems in production of winter types of diesel fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1978, vol. 14, no. 7, pp. 34–36.
16. Osipov L.N., Kaminskii E.F., Gimbutas A., Vinogradova N.Ya., Rushkis K., Khavkin V.A. Commercialization of Production of Ecologically Clean Diesel Fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1998, vol. 34, no. 6, pp. 330–333.
17. Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.V., Landl Yu.I., Taurshchikov A.A. Kineticheskie zakonomernosti prevrashcheniya serosoderzhashchikh soedineniy v protsesse gidroochistki dizelnoy fraktsii [Kinetic laws of turning sulfur-containing compounds at hydrorefining of oil diesel fraction]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no 3, pp. 83–86.
18. Kunanbaeva I.A. Primenenie protsessa gidrokataliticheskoy deparafinizatsii dlya polucheniya nizkozastyvayushchego dizelnogo topliva [Application of hydrocatalytic dewaxing for obtaining waxy diesel fuel]. *Oborudovanie i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa*, 2012, no. 5, pp. 80–83.
19. P.R. Robinson, G.E. Dolbear. Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals. *Practical Advances in Petroleum Processing*, 2006, pp. 177–218. Available at: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-25789-1_7 (accessed: 18 March 2014).

Received: 20 May 2014.

УДК 87.17

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ pH И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СНЕЖНОГО ПОКРОВА В БРАТСКЕ

Янченко Наталья Ивановна,
д-р техн. наук, ведущ. научн. сотр. научно-исследовательской части Иркутского государственного технического университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83; профессор кафедры экономики труда и управления персоналом Факультета управления человеческими ресурсами Байкальского государственного университета экономики и права, Россия, 664003, г. Иркутск, ул. Ленина, д. 11. E-mail: fduecn@bk.ru

Актуальность исследования определяется необходимостью получения достоверной информации, отражающей состояние атмосферы и площади рассеивания выбросов на основе исследования физико-химических свойств снежного покрова города Братска.
Цель работы: *изучение особенностей изменения величины pH и электропроводности с учетом химического состава фильтрата снежного покрова в районе промышленных выбросов.*
Методы исследования: *отбор проб снежного покрова по методике Росгидромета, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), потенциометрия, кондуктометрия.*
Результаты: *по результатам снегохимической съемки в районе Братска проведено определение удельной электропроводности и pH фильтрата снежного покрова. Промышленные выбросы в Братске обусловлены производством первичного алюминия, ферросплавов, целлюлозы, а также теплоэнергетикой и автотранспортом. Величина pH снежного покрова в жилом секторе Центрального Братска находится в интервале 5,5–7,7, в районах основной промышленной площадки – 6,0–7,5. Установлены коэффициенты парной корреляции между pH и удельной электропроводностью, содержанием Rb, K, S, Cs, Ga, Cr, Ca, Na, As, Cl, Pb в фильтрате снежного покрова. Изменение этих величин зависит от выбросов автотранспорта и промышленных предприятий. Величина χ снежного покрова в жилых и промышленных районах находится в интервале 10–200 мкСм/см, наибольшие значения χ 140–200 мкСм/см отмечаются вблизи автомобильных дорог. Отмечено, что на вершине горы высотой примерно 476 м в фильтрате снеговой воды регистрируются наиболее высокие значения электропроводности и концентрации фтора, алюминия по сравнению с пробами, отобранными на склонах. Впервые построена карта изолинии удельной электропроводности фильтрата снежного покрова в районе Братска, с интервалом 10 мкСм/см. На картосхеме отображены области изменения электропроводности, локальные максимумы электропроводности, соответствующие точкам отбора проб с максимальными значениями и приуроченные к промышленным объектам – источникам загрязнения. Область изменения удельной электропроводности фильтрата снежного покрова отражает область распространения промышленных выбросов, и в этих областях есть риск атмосферной коррозии для техногенных объектов.*

Ключевые слова:
Снежный покров, удельная электропроводность, pH, селитебные и промышленные территории, атмосфера.

Измерение электропроводности и pH снежного покрова используется для оценки состава атмосферы под влиянием природных и антропогенных факторов [1–7], т. к. эти величины регистрируются в снежном покрове, который отражает химический состав атмосферных осадков и самого атмосферного воздуха [7]. Регулярные наблюдения по изучению основных макрокомпонентов, pH и удельной электропроводности организованы Главной геофизической обсерваторией им. А.И. Воейкова на территории СССР, в т. ч. на метеостанции в Братске, но только в ежемесячных атмосферных осадках [8, 9]. Также Братский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды выполняет снегохимическую съемку в 7 районах (в 11 точках) Братска, без определения величины pH и удельной электропроводности [10]. Кроме того, величины pH и электропроводность могут свидетельствовать о риске атмосферной коррозии техногенных объектов при χ снеговой воды в интервале 16–53 кСм/см [11] с учетом ионного состава снежного покрова.

Промышленные выбросы в Братске обусловлены производством первичного алюминия (БрАЗ), ферросплавов (БЗФ), целлюлозы на лесопромышленном комплексе (БЛПК); теплоэнергетикой и автотранспортом. Город Братск на протяжении многих лет входит в Приоритетный список, куда включаются города РФ, имеющие комплексный показатель загрязнения воздуха – индекс загрязнения атмосферы (ИЗА)≥14. Для Братска ИЗА колеблется от 34 до 44 [12].

Районы и объект исследования

В районе Братска рельеф крупнохолмистый, с перепадами высот в пределах от 402 до 670 м. В течение года скорость ветра – 1–3 м/с, преобладает юго-западный и западный ветровой перенос воздушных масс [13]. Выбросы направлены в основном на селитебные территории, т. к. в начале XX в. при планировании размещения промышленной площадки и жилых районов города не учли, что выбросы в соответствии с основным переносом воздушных масс будут направлены на населенные пункты.

Объектом исследования является снежный покров 2012/2013 и 2013/2014 гг. В Братске в среднем за год выпадает 369 мм осадков, из которых

25 % приходится на холодный период и 75 % – на теплый [13]. Пробы отобраны перед активным снеготаянием в начале марта 2013 и 2014 гг. по всей высоте снежного покрова по общепринятым методическим указаниям Росгидромета [14]. В начале марта 2013 г. отобрано 30 проб и в начале марта 2014 г. – 70 проб.

Методы исследования

Количество точек и выбор места отбора проб снежного покрова определялся необходимостью получения достоверной информации об области рассеивания промышленных выбросов, в данном случае для построения карт изолиний pH и удельной электропроводности. Высота рельефа и точки отбора регистрировались с помощью GPS навигатора. Подготовка проб к химическим анализам проводилась в аккредитованной химической лаборатории Братска и включала таяние снега при комнатной температуре, фильтрацию снеговой воды через бумажный фильтр или мембранные фильтры с диаметром 0,2 мкм (ФМАЦ-0,2-Ø47–11107, ВЛАДИСАРТ, ацетат целлюлозы) в зависимости от целей анализа, высушивание взвеси. Электропроводность фильтрата снежного покрова параллельно измеряли стационарным кондуктометром «Эксперт-002» и портативным кондуктометром «HANNA DIST WP 1» при комнатной температуре, в единицах измерения мкСм/см. Микроэлементный состав фильтрата снеговой воды снежного покрова измеряли на квадрупольном ICP-MS масс-спектрометре Agilent 7500ce методом индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС).

Результаты и обсуждение

Известно, что величина pH атмосферных осадков и снеговой воды обусловлена в основном присутствием в атмосфере оксидов азота, углерода, серы, pH чистых атмосферных осадков находится в интервале 5,5–6,5 [7, 8]. Электропроводность водных растворов определяется ионным составом, в том числе наличием ионов, обладающих малым ионным радиусом и другими свойствами [15]. На основании данных 2013 и 2014 гг. установлены невысокие коэффициенты аппроксимации между pH и электропроводностью фильтрата в зоне выбросов предприятий, как в жилых (рис. 1, *а*, *в*), так и в промышленных районах Братска (рис. 1, *б*, *г*), эта связь опосредована через химический состав. Высокие коэффициенты аппроксимации между pH и χ отмечены, если отдельно не рассматривать жилые и промышленные районы, а рассмотреть всю область рассеивания выбросов (рис. 1, *ж*, *з*)

Величина pH снежного покрова в жилых районах находится в интервале 5,5–7,7 (рис. 1, *а*, *в*), в промышленных – 6,0–7,5 (рис. 1, *б*, *г*) практически не отличается, возможно, это связано с тем, что жилые районы находятся недалеко от промышленных предприятий. Так, в Братске целлюлозно-бумажный комбинат (БЛПК) расположен в 2 км от города. Жители Центрального района Братска ощущают специфический запах выбросов серосодержащих соединений БЛПК ежедневно, соединения фтора (БрАЗ) не имеют запаха По мнению авторов [16], максимальные значения pH – 7,65 и 7,94 наблюдаются в зоне воздействия выбросов предприятий ОАО Группа «Илим» (БЛПК). Возможно, что высокая величина pH в снежном покрове районов исследования обусловлена применением соединений натрия в производстве целлюлозы, использованием каустической соды в технологии «мокрой» газоочистки выбросов на БрАЗе, кроме того, натрий входит в состав криолита Na_3AlF_6 – основного компонента электролизного расплава на БрАЗе. Известно [17], что в некоторых районах страны натрий в атмосфере может быть морского происхождения. В Братске в фильтрате снежного покрова натрий связан с серой (R=0,95), хлором (R=0,74), калием (R=0,97), кальцием (R=0,81), фтором (R=0,85), но не связан с алюминием (R=0,4), магнием (R=0,4) в соответствии с установленными коэффициентами парной корреляции по данным 2013 г. Содержание натрия в фильтрате на расстоянии 27 км от БрАЗа 1,30мг/л, что в 4 раза больше, чем в фильтрате снежного покрова регионального фонового района (Тункинская долина, урочище Бадары, улус Улбугай), содержание хлора в Братске (0,51 мг/л) сравнимо с содержанием хлора в Тункинской долине (Байкальский регион). Содержание натрия в снежном покрове Братска находится в интервале от 1 до 25 мг/л (в том числе в санитарно-защитных зонах), хлора – от 0,8 до 2 мг/л, следовательно натрий преимущественно антропогенного происхождения (определение доли природного натрия требует дополнительных расчетов). В связи с тем, что известна классификация атмосферы по степени загрязнения коррозионно-активными веществами в зависимости от содержания диоксида серы и хлора [11], мы рассматриваем характеристики распределения серы и хлора, т. к. соединения серы присутствуют в сырье для технологических процессов промышленной площадки Братска.

Возможно, выбросы натрийсодержащих соединений предотвращают закисление атмосферных осадков, которое обычно связано с выбросами таких основных загрязнителей, как оксиды серы, азота, углерода, которые образуются всегда при сжигании углеводородного топлива (бензин, дизель и т. д.) и угля (БЗФ, ТЭЦ), угольных анодов (БрАЗ).

По данным анализа фильтрата снеговой воды 2013 г. установлена корреляция величины pH (рис. 2) и содержания S, Rb, Cl, Ga, K, Na, Ca, Cs, Cr, As. (табл. 1).

Присутствие ионов Na, S, Cl, K, Ca, Ga в снежном покрове связано с составом сырья для производства первичного алюминия, целлюлозно-бумажного комбината Соединения хлора входят в состав технологического сырья БЛПК. В связи с тем, что основными элементами сырья на БрАЗе являются также алюминий и магний, на заводе феррос-

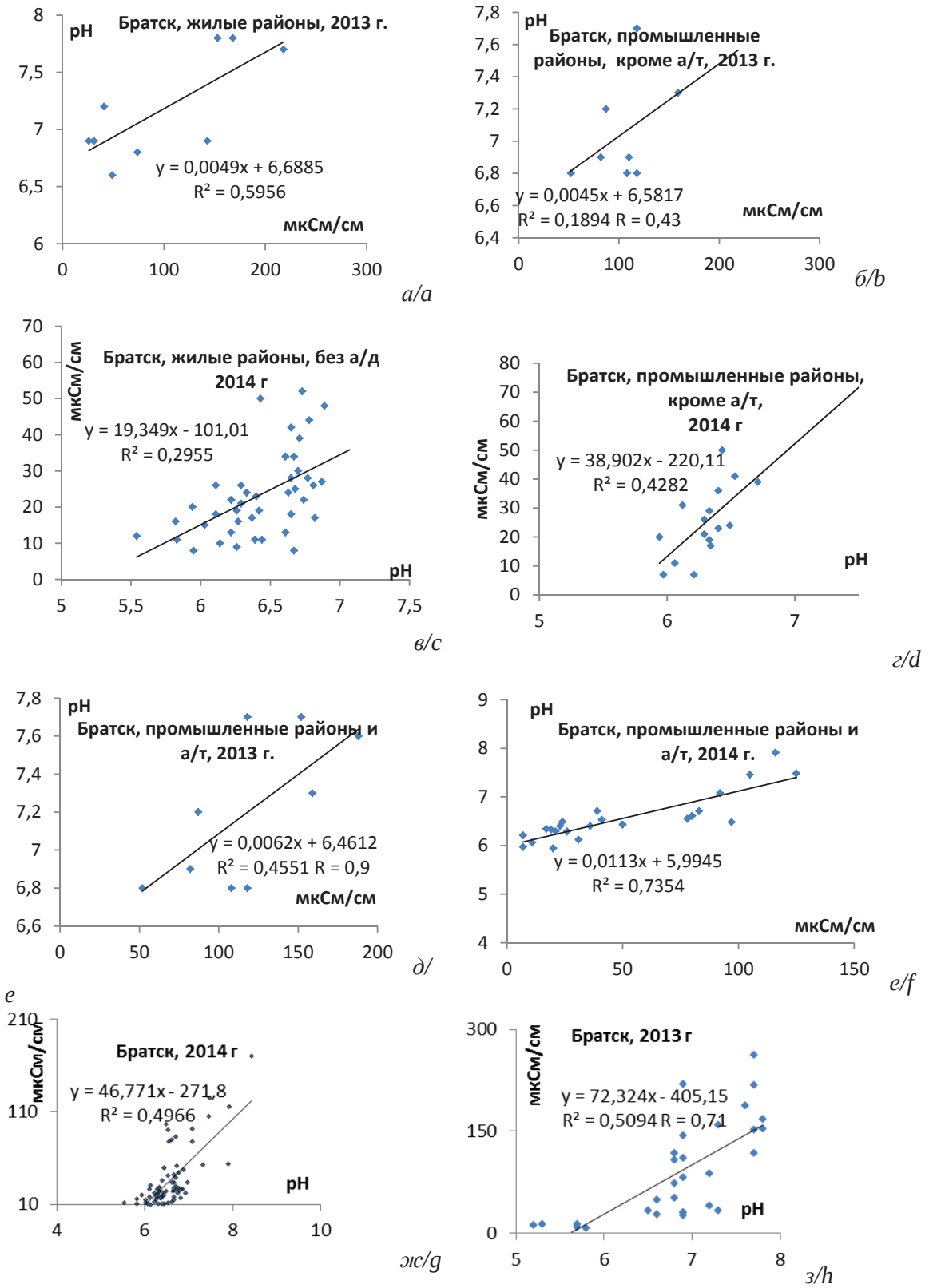


Рис. 1. *(а, б, в, г) Корреляция pH и электропроводности (мкСм/см) в фильтрате снежного покрова, отобранного в жилых (а, в) и промышленных районах, кроме точек отбора, приближенных к автотрассам (б, в, г), и с учетом отбора снежного покрова вдоль автомобильных трасс (а/т) – автомобильных дорог (а/д) (д, е), во всех районах исследования (ж, з)*

Fig. 1. *(a, b, c, d) pH correlation and conductivity (μS/cm) in filtrate of snow cover taken in residential areas (a, c), in industrial areas, except the points close to speedways (b, c, d) and considering snow cover samples along the vehicle roads (e, f) in all the studied areas*

Таблица 1. *Коэффициенты парной корреляции между pH, электропроводностью и содержанием Rb, K, S, Cs, Ga, Cr, Ca, Na, As, Cl, Pb в фильтрате снежного покрова, Братск, 2013 г.*

Table 1. *Pair correlation coefficient between pH, electric conductivity, chlorine, sulfur and contents of Rb, K, S, Cs, Ga, Cr, Ca, Na, As, Cl, Pb in snow cover filtrate, Bratsk, 2013*

Элемент	Rb	K	S	CS	Ga	Cr	Ca	Na	As	Cl	Pb	χ , мкСм/см	pH
χ, мкСм/см	0,99	0,76	0,95	0,90	0,87	0,80	0,76	0,94	0,73	0,72	−0,70	1	0,84
pH	0,80	0,73	0,85	0,67	0,76	0,56	0,69	0,72	0,50	0,79	-0,66	0,84	1

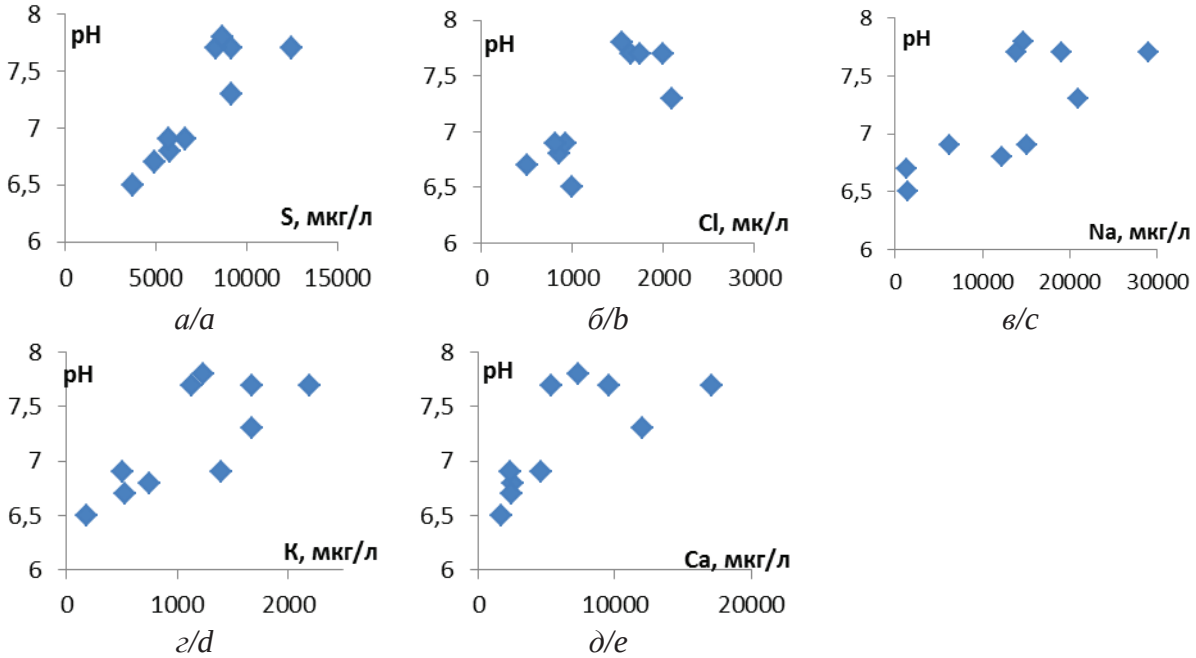


Рис. 2. *(а, б, в, г, д) Изменение pH от содержания S (а), Cl (б), Na (в), K (г), Ca (д) в фильтрате снежного покрова*

Fig. 2. *(a, b, c, d, e) Dependence of pH change on content of S (a), Cl (b), Na (c), K (d), Ca (e) in snow cover filtrate*

плавов – кремний, рассмотрена корреляция между pH и этими элементами. Установлено, что отсутствует корреляция между pH и Si (R=0,36), Al (R=0,34), Mg (R=0,1).

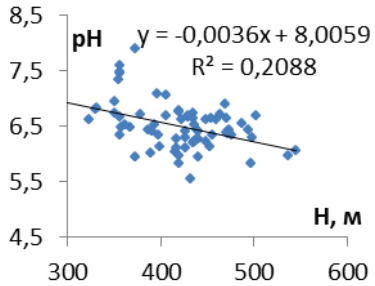


Рис. 3. *Зависимость pH снежного покрова от высоты рельефа*

Fig. 3. *Dependence of snow cover pH on relief height*

По данным 2013, 2014 гг. величина χ снежного покрова в жилых и промышленных районах находится в интервале 10–200 (рис. 1, *б*, *г*), соответственно, наибольшие значения χ 140–200 мкСм/см отмечаются в снежном покрове вдоль автомобильных трасс и дорог (рис. 1, *д*, *е*, *ж*, *з*).

В работах [8, 9] указано, что фоновая станция Байкальского региона расположена на о. Хужир озера Байкал. Удельная электропроводность осадков равна 24,0 мкСм/см. По данным [8, 9], в Братске (метеостанция БЦГМС в п. Падун) с 2000 по 2005 гг. с? составила 27, 20, 24, 24, 33 мкСм/см и 6,4; 65; 6,5; 67; 6,6 pH, соответственно.

Влияние высоты рельефа на распределение выбросов можно отметить при изучении отдельного высотного природного объекта – горы Моргудон.

Отмечено, что на доступной вершине горы в фильтрате снеговой воды регистрируются наиболее высокие значения электропроводности и концентрации фтора, алюминия по сравнению с пробами, отобранными на склонах (табл. 2).

Для построения карт изолиний электропроводности фильтрата снежного покрова использовался метод естественного соседства, известный также как интерполяция Сибсона (Sibson) [18]. Результатом интерполяции является грид-поверхность, по которой в дальнейшем были построены изолинии удельной электропроводности с интервалом 10 мкСм/см (рис. 4). Также на картосхеме отображены области изменения электропроводности, ло-

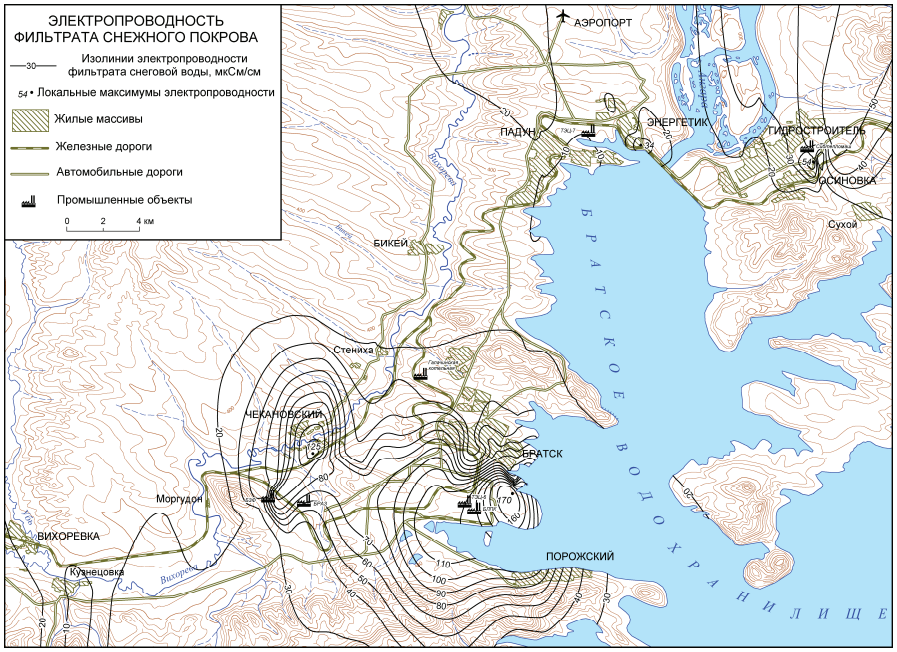


Рис. 4. *Карта изолинии удельной электропроводности фильтрата снеговой воды, с интервалом 10 мкСм/см, г. Братск, 2014 г.*

Fig. 4. *Map of isolines of specific electric conductivity of snow cover filtrate with the range of 1 μS/cm, Bratsk, 2014*

кальные максимумы электропроводности, соответствующие точкам отбора проб с максимальными значениями и приуроченные к промышленным объектам – источникам загрязнения. Область изменения χ в снежном покрове отражает область распространения промышленных выбросов, и в этих областях есть риск атмосферной коррозии для техногенных объектов.

Таблица 2. *pH, χ, содержание F, Al в фильтрате снежного покрова горы Моргудон*

Table 2. *pH, χ, F, Al content in snow cover filtrate of the mountain Morgudon*

Место отбора Sampling point	H, м	EC, мкСм/см	F, мг/л	Al, мг/л
Середина склона, подъем вверх Middle of the hill-side, upgrade	*397*	19	3,32	0,640
Доступная вершина Negotiable peak	*476*	29	9,03	2,300
Середина склона, спуск с вершины с другой стороны горы Middle of the hill, descent from the top on the other side of the mountain	*356*	17	2,64	0,560

Карты позволяют оценить область и площади рассеивания выбросов отдельного предприятия, в перспективе проводить ежегодную динамику площадей выбросов, устанавливать корреляцию с качеством жизни населения [19], оценивать эффективность природоохранных мероприятий промышленных объектов [20].

Выводы

Установлено изменение удельной электропроводности, pH снежного покрова обусловленное промышленными выбросами, отраженными ионным составом фильтрата снежного покрова; установлена корреляционная связь между pH и удельной электропроводностью, представленная коэффициентами парной корреляции; установлено влияние рельефа на рассеивание выбросов, на примере одного природного высотного объекта; впервые построена карта удельной электропроводности фильтрата снежного покрова в районе Братска.

Автор благодарит научного консультанта д-ра техн. наук, профессора ИрГТУ А.Н. Баранову за координацию работ, ценные советы, старшего научного сотрудника института географии СО РАН канд. геогр. наук А. Бардаш за построение карты изолиний электропроводности в снежном покрове, ведущего инженера Лимнологического института СО РАН Е. Водневу за аналитические исследования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание 127, 2014 год), ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К вопросу о региональном и локальном уровне загрязнения атмосферы / С.М. Абдуллаев, И.В. Грачева, Ю.А. Сапельцева и др. // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – № 8 (189). – С. 5–10.
2. The pH value and electrical conductivity of atmospheric environment from ice cores in the Tianshan Mountains / Zhiwen Dong, Mingjun Zhang, Zhongqin Li, Feiteng Wang, Wenbin Wang // Journal of Geographical Sciences. – 2009, August. – V. 19. – Iss. 4. – P. 416–426.
3. Characteristics and environmental significance of pH and EC in summer rainfall and shallow firn profile at Yulong Snow Mountain / Zongxing Li, Yuanqing He, W.H. Theakstone, Wenxiong Jia, Huijuan Xin, Wei Zhang, Jing Liu, Shuxin Wang // Journal of Earth Science. – 2010, April. – V. 21. – Iss. 2. – P. 157–165.
4. Satyawali P.K., Singh A.K. Dependence of thermal conductivity of snow on microstructure // Journal of Earth System Science. – 2008, August. – V. 117. – Iss. 4. – P. 465–475.
5. Adams E.E., Brown R.L. A mixture theory for evaluating heat and mass transport processes in nonhomogeneous snow // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 1990. – V. 2. – Iss. 1. – P. 31–63.
6. Zhekamukhov M.K., Shukhova L.Z. Convective instability of air in snow // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. – 1999, November–December. – V. 40. – Iss. 6. – P. 1042–1047.
7. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 182 с.
8. Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И. Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1996–2000 гг. (обзор данных). – М.: Метеоагенство госгидромета, 2006. – 227 с.
9. Свистов П.Ф., Першина Н.А., Полищук А.И. Ежегодные данные по химическому составу атмосферных осадков за 2001–2005 гг. (обзор данных). – М.: Метеоагенство госгидромета, 2010. – 128 с.
10. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области за 2012 год». – Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013. – 337 с.
11. Баранов А.Н., Янченко Н.И., Гусева Е.А. Исследование влияния выбросов фторидов на коррозию стали в снеговой воде // Перспективы развития технологии переработки углеводородсодержащих растительных и минеральных ресурсов: Матер. Всеросс. науч.-практ. конф. с международным участием. – Иркутск, 21–22 апреля 2011. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – С. 40–42.
12. Кудринская Г.Б. Качество атмосферного воздуха на территории Иркутской области по результатам мониторинга Иркутского УГМС. URL: http://irkugms.ucoz.ru/publ/ (дата обращения: 07.08.2012).
13. Климат Братска // под ред. Ц.А. Швер, В.Н. Бабиченко. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 168 с.
14. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186–89. – М., 1991. – 683 с.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.
16. Игнатенко О.В., Мещерова Н.А. Оценка загрязнения снежного покрова тяжелыми металлами на селитебной территории г. Братска // Эколого-биологические проблемы Сибири и сопредельных территорий: Матер. 2-ой науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гум. ун-та, 2011. – С. 236–239.
17. Котова Е.И. Оценка влияния местных источников загрязнения и дальнего переноса на формирование ионного состава атмосферных осадков и снежного покрова прибрежной зоны западного сектора Арктики: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Ростов-на-Дону, 2013. – 23 с.
18. Sibson R. A brief description of natural neighbor interpolation. Ch. 2. / V. Barnett. Interpreting Multivariate Data. – Chichester: John Wiley, 1981. – P. 21–36.
19. Иванова Э.В., Быкова В.В., Осипова Н.А. Оценка риска для здоровья населения при воздействии химических веществ загрязняющих атмосферу // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 11. – С. 965–968.
20. Янченко Н.И., Баранов А.Н. Параметры распределения фтора, серы и натрия в Байкальском регионе при производстве алюминия // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – № 2. – С. 56–62.

Поступила 31.05.2014 г.

UDC 87.17

FEATURES OF CHANGING PH VALUE AND CONDUCTIVITY OF SNOW COVER IN BRATSK

Natalia I. Yanchenko,
Dr. Sc., Irkutsk State Technical University, 83, Lermontov Street, Irkutsk, 664074, Russia; Baikal State University of Economics and Law, 11, Lenin street, Irkutsk, 664003, Russia. E-mail: fduecn@bk.ru

Relevance *of the research* ***is*** *defined by the necessity to obtain real information on atmosphere state and discharge precipitation area based on investigation of physical and chemical properties of Bratsk snow cover.*
Objective: *to study the features of changing pH and conductivity considering chemical composition of snow cover filtrate in industrial emission area.*
Methods: *snow sampling by Hydrometeorology technique, mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), potentiometry, conductivity.*
Results: *According to the results of snow chemical survey within Bratsk the author has found out changes in specific conductivity and snowpack pH caused by industrial emissions. Industrial emissions in Bratsk are caused by production of primary aluminum, ferroalloys, cellulose, as well as power engineering and transport. Snow cover pH in residential sector of Central Bratsk is in the range of 5,5–7,7, in the areas of the main industrial areas it is of 6,0–7,5. The author determined the coefficients of simple correlation between pH and conductivity, content of Rb, K, S, CS, Ga, Cr, Ca, Na, As, Cl, Pb in snow cover filtrate. Change of these values depends on motor vehicles and industrial plants emissions. The specific conductivity of snow cover in residential and industrial areas is in the range of 10–200 μS/cm, the highest values of χ 140–200 μS/cm occur near the roads. It is noted that on the top of the mountain with the height of about 476 m the highest values of electrical conductivity and concentration of fluoride, aluminum are recorded in snow water filtrate in comparison with the samples taken on the slopes. For the first time the author mapped the contours of snow filtrate conductivity near Bratsk, with an interval of 10 μS/cm. The map displays the conductivity change, the local maxima of electrical conductivity corresponding to sampling points with the highest values and dedicated to industrial sites – sources of pollution. The range of variation of snow filtrate conductivity reflects the area of industrial emissions distribution. There is a risk of atmospheric corrosion for man-made objects in these areas.*

Key words:
Snow cover, specific conductivity, pH, residential and industrial areas, atmosphere.

The author appreciates Dr. Sc. A.N. Baranova – the scientific adviser, professor of IrGTU for coordination, valuable advice; Cand. Sc. A. Bardash – senior research assistant of the Institute of Geography SB RAS for mapping electric conductivity isolines in snow cover; E. Vodneva – leading engineer of Limnological Institute SB RAS for analytical investigations.

The research was partially financially supported by the Ministry of Education and Science of the RF (State task 127, 2014) and «RUSAL Bratsk aluminum plant».

REFERENCES

1. Abdullaev S.M., Gracheva I.V., Sapeltseva Yu.A. K voprosu o regionalnom i lokalnom urovne zagryazneniya atmosfery [On the issue of regional and local level of atmosphere pollution]. *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, no. 8 (189), pp. 5–10.
2. Zhiwen Dong, Mingjun Zhang, Zhongqin Li, Feiteng Wang, Wenbin Wang.The pH value and electrical conductivity of atmospheric environment from ice cores in the Tianshan Mountains. *Journal of Geographical Sciences*, 2009, August, vol. 19, Iss. 4, pp. 416–426.
3. Zongxing Li, Yuanqing He, Wilfred H. Theakstone, Wenxiong Jia, Huijuan Xin, Wei Zhang, Jing Liu, Shuxin Wang.Characteristics and environmental significance of pH and EC in summer rainfall and shallow firn profile at Yulong Snow Mountain. *Journal of Earth Science*, 2010, April, vol. 21, Iss. 2, pp. 157–165
4. Satyawali P. K., Singh. A. K. Dependence of thermal conductivity of snow on microstructure. *Journal of Earth System Science*, 2008, August, vol. 117, Iss. 4, pp. 465–475.
5. Adams E.E., Brown. R.L. A mixture theory for evaluating heat and mass transport processes in nonhomogeneous snow. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 1990, vol. 2, Iss. 1, pp. 31–63
6. Zhekamukhov M.K., Shukhova L.Z. Convective instability of air in snow. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1999, November–December, vol. 40, Iss. 6, pp. 1042–1047
7. Vasilenko V.N., Nazarov I.M., Fridman Sh.D. *Monitoring zagryazneniya snezhnogo pokrova* [Monitoring snow cover pollution]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 182 p.
8. Svistov P.F., Pershina N.A., Polishchuk A.I. Ezhegodnye dannye po khimicheskomu sostavu atmosfernykh osadkov za 1996–2000 gg. (obzor dannykh) [Annual data on chemical composition of atmosphere precipitations for 1996–2000 (data review)]. Moscow, Meteoagenstvo gosgidrometa Publ., 2006. 227 c.
9. Svistov P.F., Pershina N.A., Polishchuk A.I. Ezhegodnye dannye po khimicheskomu sostavu atmosfernykh osadkov za 2001–2005 gg. (obzor dannykh) [Annual data on chemical composition of atmosphere precipitations for 2001–2005 (data review)]. Moscow, Meteoagenstvo gosgidrometa Publ., 2010. 128 p.
10. Gosudarstvenny doklad «O sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Irkutskoy oblasti za 2012 god» [State report «The state and protection of environment of Irkutsk region for 2012»]. Irkutsk, Institute of Geography named after V.B. Sochavy SB RAS Press, 2013. 337 p.
11. Baranov A.N., Yanchenko N.I., Guseva E.A. Issledovanie vliyaniya vybrosov ftoridov na korroziyu stali v snegovoy vode [Studying emission effect of fluoride emission on steel corrosion in snow water]. *Perspektivy razvitiya tekhnologii pererabotki uglevodorodsoderzhashchikh rastitelnykh i mineralnykh resursov: Materialy Vserossiiskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Prospects of developing processing hydrocarbon-containing vegetable and mineral mineral raw materials. Proc. All-Russian research conference with international partici-

pation]. Irkutsk 21–22 April 2011. Irkutsk, IRGTU Press, 2011. pp. 40–42.
12. *Kudrinskaya G.B. Kachestvo atmosfernogo vozdukha na territorii Irkutskoy oblasti po rezultatam monitoringa Irkutskogo UGMS* [Quality of atmospheric air in Irkutsk region by the results of monitoring of Irkutsk IGMS]. Available at: http://irkugms.ucoz.ru/publ/ (accessed 7 August 2012).
13. *Klimat Bratska* [Climate in Bratsk]. Eds. Ts.A. Shver, V.N. Babichenko. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1985. 168 p.
14. *Rukovodstvo po kontrolyu zagryazneniya atmosfery. RD 52.04.186–89* [Atmosphere pollution control manual]. Moscow, 1991. 683 p.
15. Damaskin B.B., Petriy O.A. *Osnovy teoreticheskoy elektrokhimii* [Bases of theoretical electrochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 239 p.
16. Ignatenko O.V., Meshcherova N.A. Otsenka zagryazneniya snezhnogo pokrova tyazhelymi metallami na selitebnoy territorii g. Bratska [Estimation of snow cover pollution with heavy metals in Bratsk residential area]. *Ekologo-biologicheskie problemy Sibiri i sopredelnykh territoriy: Materialy 2 nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Ecological and biological problems of Siberia and adjacent territories. Proc. II research conference with international participation]. Nizhnevartovsk, Nizhnevartovsk Humanitarian University Press, 2011. pp. 236–239.
17. Kotova E.I. *Otsenka vliyaniya mestnykh istochnikov zagryazneniya i dalnego perenosa na formirovanie ionnogo sostava atmosfernykh osadkov i snezhnogo pokrova pribrezhnoy zony zapadnogo sektora Arktiki. Avtoreferat Dis. Kand. nauk* [Evaluation of influence of local pollution sources and long-range transport on ion composition formation in atmospheric precipitation and snow cover in near-shore zones of Arctic western sector. Cand. Diss. Abstract]. Rostov-na-Donu, 2013. 23 p.
18. Sibson R. A brief description of natural neighbor interpolation. Ch. 2. In V. Barnett. *Interpreting Multivariate Data*. Chichester, John Wiley, 1981. pp. 21–36
19. Ivanova E.V., Bykova V.V., Osipova N.A. Otsenka riska dlya zdorovya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh atmosferu [Risk assessment for population health at effect of chemicals polluting atmosphere]. *Optika atmosfery i okeana*, 2006, vol. 19, no. 11, pp. 965–968.
20. Yanchenko N.I., Baranov A.N. Parametry raspredeleniya ftora, sery i natriya v Baykalskom regione pri proizvodstve alyuminiya [Parameters of fluoride, sulfur and sodium distribution in Baikal region when producing aluminum]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya*, 2010, no. 2, pp. 56–62.

Received: 31 May 2014.

УДК 553.972: 547.91:577.117.2+577.117.3

СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФОВ ОСУШЕННЫХ И НЕНАРУШЕННЫХ ВЕРХОВЫХ БОЛОТ БЕЛАРУСИ И ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Серебренникова Ольга Викторовна,
д-р хим. наук, профессор каф. геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30; заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: ovs49@yahoo.com

Стрельникова Евгения Борисовна,
канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Прейс Юлия Ивановна,
канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геоинформационных технологий ФГБУН Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3. E-mail: preisyui@rambler.ru

Аверина Наталия Георгиевна,
д-р биол. наук, профессор, гл. науч. сотр. лаборатории биофизики и биохимии растительной клетки Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, 27. E-mail: averina@ibp.org.by

Козел Николай Владимирович,
канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории биофизики и биохимии растительной клетки Института биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, 27. E-mail: kmu@tut.by

Бамбалов Николай Николаевич,
д-р с.-х. наук, академик, зав. лабораторией биогеохимии ландшафтов Института природопользования НАН Беларуси, Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Скорины, 10. E-mail: peatland@ecology.basnet.by

Ракович Вячеслав Александрович,
канд. техн. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории биогеохимии ландшафтов Института природопользования НАН Беларуси, Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Скорины, 10. E-mail: mire4@tut.by

Актуальность работы обусловлена активным проведением на болотах мелиоративных работ и отсутствием данных о влиянии осушения болот на химический состав торфяной залежи.
***Цель работы**: охарактеризовать состав экстрактивных веществ торфов естественных и осушенных участков болот на территории Беларуси и Западной Сибири.*
***Методы исследования:** высокоэффективная жидкостная хроматография, спектрофотометрия, хроматомасс-спектрометрия.*
***Результаты:** В хлороформ-метанольном экстракте верховых нативных и осушенных торфов Беларуси и Западной Сибири методом ГХ/МС идентифицировано более 150 соединений, представленных н-алканами, н-алкан-2-онами, н-альдегидами, жирными кислотами и их эфирами, а также изопреноидами, включающими сескви-, ди-, тритерпены, стероиды, ациклические соединения и токоферолы. В ацетоновом экстракте торфов методом жидкостной хроматографии высокого давления в сочетании с электронной спектроскопией определен состав каротиноидов и тетрапиррольных пигментов, среди которых идентифицированы хлорофиллы a и b, феофитинны a и b, феофорбид, лютеин и неоксантин. Показано, что наибольшим качественным и количественным изменениям при осушении подвержены сескви-, ди- и тритерпены, стероиды, а также каротиноиды и тетрапирролы. В результате осушения в торфах верховых болот Беларуси увеличилось содержание стероидов, сескви- и дитерпенов, в торфах Западной Сибири – стероидов, тритерпенов и токоферолов. Среди стероидов возросло содержание производных ланостана. В составе пигментов результатом осушения явилось исчезновение в торфе хлорофиллов и возрастание содержания неоксантина. Различие в климатических условиях Западной Сибири и Беларуси нашло свое отражение в изменении при осушении болот индивидуального состава тритерпенов. Более поздние сроки оттаивания, особенно осушенных участков болот, и сброса талых вод в Западной Сибири создают менее благоприятные условия для осушения и обуславливают малую скорость происходящих в торфяной залежи окислительных процессов. В результате в осушенных торфах Беларуси существенно снизилось разнообразие тритерпенов за счет разрушения наименее стабильных соединений, в то время как в торфах Западной Сибири эти соединения сохранились.*

Ключевые слова:
Торф, экстрактивные вещества, алифатические соединения, терпены, стероиды, каротиноиды, тетрапирролы.

Введение

Торф является ценнейшим природным биологическим материалом и важнейшим минерально-сырьевым ресурсом [1, 2]. Он широко используется в сельском хозяйстве и животноводстве, медицине, биохимии, энергетике и ряде областей промышленности. Массовое осушение болот, пожары на торфяниках привели к сильному нарушению местной экологии и отрицательно повлияли на биоразнообразие в этих регионах. Нарушение торфяной залежи при антропогенном воздействии приводит к количественному и качественному изменению компонентного состава (углеводов, гуминовых веществ, битумов) различных видов торфа, однако работы по изучению изменений состава органических соединений битуминозных компонентов торфов, происходящих при осушении болот, не проводились.

Хотя изучение торфов весьма актуально как в практическом, так и теоретическом аспектах, данные о составе органического вещества торфов Западной Сибири весьма ограничены. Они касаются, прежде всего, определения общего содержания битуминозных компонентов [3], изучения веществ гуминовой природы [4], а также отдельных биологически активных соединений. В то время как монография по химии экстракционных смол торфов белорусских ученых вышла в свет уже в 1985 г. [5], в Западной Сибири это направление активно развивается лишь в последние несколько лет. Появились работы, посвященные определению всех основных классов соединений, присутствующих в экстрактах торфов Западной Сибири [6–9].

Целью настоящего исследования является проведение сравнительной характеристики состава экстрактивных веществ торфов естественных и осушенных участков болот на территории Беларуси и Западной Сибири.

Материалы и методы исследования

Исследование состава органического вещества проведено для торфов нативных и осушенных участков болота Червенское (Галое), расположенного в Минской области (Беларусь), а также торфов, отобранных на участках болота Темное юга Томской области (Западная Сибирь).

Болото Червенское (Галое) в Червенском районе Минской области относится к крупным верховым и низинным болотам пологоволнистой равнины. Гидромелиоративные работы были проведены в 1960–1963 гг. После осушения болота территория массива стала подвергаться пожарам различной интенсивности, что привело к формированию частично выгоревших торфяных залежей с многочисленным сухостоем.

Болото Темное в Томском районе Томской области входит в состав крупной болотной системы верхового и низинного типов, залегающей на надпойменных террасах р. Томи. Гидромелиоративные работы проведены в 80-х гг. XX в. На осушенном верховом участке произошла значительная усадка залежи, в результате небольшого низового пожара вместо сведенного яруса низкорослой сосны сформировался густой ярус подроста березы, возросло обилие вересковых кустарничков и пушицы.

Согласно данным стратиграфического бурения, первоначально образование торфяной залежи болота Червенское происходило в условиях бедного водно-минерального питания, вследствие чего здесь отложился верховой магелланикум торф малой степени разложения, 10–20 %. В верхней части залежи торфа осушенного участка после пожара образовался режим, близкий к мезотрофному. На сухой части участка произошла смена напочвенного мохового покрова – сфагнового на гипновый (образец О-155). Однако нижняя часть торфяной залежи (образец О-156), в которой преобладают пушица и сфагновые мхи, все равно оставалась в значительной степени обводненной.

Обследованный верховой участок болота Темное сформировался путем зарастания озера в глубоком понижении между песчаными дюнами. Торфяная залежь верховая фускум. Придонные слои шейхцериевого среднеразложившегося торфа перекрыты мощным слоем слаборазложившегося фускум торфа с тонкими прослойками пушицы.

Проведен отбор образцов торфов из залежей верхового типов естественной и нарушенной экосистем на технический и спорово-пыльцевой анализы. Дана оценка их ботанического состава микроскопическим методом [10], степени разложения (С) – методом центрифугирования [10], зольности и кислотности по методикам Инсторфа [11], а также содержания битуминозных компонентов.

Органические (битуминозные) компоненты выделяли из торфов экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава экстрактивных веществ торфов осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Применяли колонку кварцевую аналитическую капиллярную фирмы «Thermo Scientific» длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой TR-5MS и толщиной пленки 0,25 мкм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 80 °С в течение 2 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 4 °С/мин до 300 °С и выдержкой при конечной температуре 30 мин; газ-носитель – гелий. Температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Хроматограммы органических компонентов получали по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном уда-

ре. Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтена $C_{12}D_{10}$) и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Таблица 1. *Программа изменения концентрации растворителей для разделения растительных пигментов на хроматографической колонке Nucleodur C18 Gravity (тип C18, размер частиц 3 мкм, длина 15 см)*

Table 1. *Program for changing solvent concentration to separate plant pigments in chromatographic column Nucleodur C18 Gravity (type C18, particle size 3 μm, length 15 cm)*

Время, мин Time, min	Скорость потока, мл/мин Flow rate, ml/min	Раствор A, % Solution A, %	Раствор B, % Solution B, %	Режим Mode
0,01	0,5	100	0	Линейный градиент Linear gradient
15,00	0,5	0	100	Изократический режим Isocratic mode
18,00	0,5	0	100	Линейный градиент Linear gradient
19,00	0,5	100	0	Изократический режим Isocratic mode
25,00	0,5	100	0	Остановка Shutdown

Качественную и количественную оценку содержания тетрапирролов и каротиноидов в образцах торфа проводили с помощью жидкостного хроматографа высокого давления Shimadzu Prominence LC 20 (Япония) с хроматографической колонкой Nucleodur C18 Gravity (тип C18, размер частиц 3 мкм, длина 15 см) фирмы Macherey-Nagel (Германия). В основу метода выделения, разделения и идентификации тетрапирролов хлорофильной природы, а также каротиноидов были положены методики, описанные в работах [12–15]. Они были модифицированы в приложении к образцам торфяного происхождения согласно [16]. Для экстракции пигментов сухие образцы торфа размельчали до порошкообразного состояния, после чего многократно промывали ацетоном. Степень вымывания пигментов контролировали по спектрам поглощения на спектрофотометре Uvikon 931 фирмы Kontron (Германия). Затем ацетоновый экстракт упаривали до определенного объема. Далее в виалы для хроматографии вносили по 0,5 мл ацетонового экстракта и помещали в камеру хроматографа. Объём инъекции составлял 50 мкл. Разделение пигментов в колонке производили с использованием растворов A (90 % ацетонитрила, 9,9 % H_2O, 0,1 % триэтиламина) и B (100 % этилацетат) по программе (табл. 1) с потоком 0,5 мл/мин. Пигменты регистрировали спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей Shimadzu SPD-M20A (Япония) в диапазоне 200–800 нм. Для визуализации профиля хроматограммы выделяли спектр поглощения при 410 нм. Для количественного определения пигментов использовали площади пиков хроматограммы. Для более точной идентификации растительных пигментов регистрировали флуоресценцию разделенных веществ флуориметрическим детектором Shimadzu DGU-20A (Япония) при длине волны регистрации 670 нм (длина волны возбуждающего света 410 нм).

Обсуждение результатов

Отмечены отличия по изучаемым показателям между образцами, взятыми из естественных и нарушенных болот (табл. 2). Все исследованные верховые торфа, отобранные с поверхности до глубины 0,2 м, характеризуются низкой зольностью (A) и невысокой степенью разложения (C), однако для верхнего слоя нарушенного торфа Беларуси отмечена более высокая зольность (5,7) по сравнению с образцами естественного торфяного слоя (2,7). Общее содержание битуминозных компонентов (БИТ) в торфах Беларуси возрастает при переходе от естественного к осушенному участку, а в западносибирских торфах меняется незначительно.

Таблица 2. *Характеристика исследованных торфов*

Table 2. *Peat features*

Индекс образца Sample index	Глубина отбора, м Depth, m	Вид торфа Peat type	Участок Area	R, %	A, %	БИТ, % Bituminous components	pH
Верховые торфа болота Червенское (Галое), Беларусь Bog peat of Chervenskoe (Galoe) bog, Belarus							
Н-151	0–0,10	Магелланикум Magellanikum	Естественный Natural	10	2,7	2,8	3,8
Н-152	0,10–0,20	Магелланикум Magellanikum	Естественный Natural	15	2,5	4,2	3,7
О-155*	0–0,10	Гипновый переходный Moss transition	Осушенный Drained	5–10	5,7	11,0	4,2
О-156	0,10–0,20	Пушицево-сфагновый Cotton grass-sphagnum	Осушенный Drained	15–20	2,7	13,6	4,1
Верховые торфа болота Темное, Западная Сибирь Bog peat of temnoe bog, Western Siberia							
Н-6	0–0,06	Фускум Fuksum	Естественный Natural	3	2,9	1,1	2,7
О-10	0,10–0,18	Фускум Fuksum	Осушенный Drained	7	3,2	2,8	3,0

**На сфагновой подложке после осушения и пожара поселился гипновый мох.*

**Hypnum moss occurred on sphagnum substrate after drainage and fire.*

Таблица 3. *Содержание отдельных групп органических соединений в верховых торфах*

Table 3. *Content of certain groups of organic compounds in bog peats*

Индекс образца Sample index	Н-151	Н-152	О-155	О-156	Н-6	О-10
Болото Bog	Червенское, Беларусь Chervenskoe, Belarus				Темное, Западная Сибирь Temnoe, Western Siberia	
Участок Area	Нативный Native		Осушенный Drained		Нативный Native	Осушенный Drained
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, μ/g of dry weight						
н-Алканы *n*-alkanes	12,65	14,42	8,27	14,36	26,89	43,03
Арены Arenes	0,18	0,12	0,30	0,15	0,12	0,11
Жирные кислот Fatty acids	3,25	5,17	6,78	13,29	6,18	3,92
Эфиры жирных кислот Fatty acid ether	0,48	0,44	0,58	1,43	2,17	1,04
н-алкан-2-оны *n*-alkane-2-ons	1,09	1,36	0,85	3,18	2,22	9,14
н-Альдегиды *n*-aldehydes	0,24	0,34	0,35	1,42	5,03	3,80
Ациклические изопреноиды Acyclic isoprenoids	2,54	3,02	2,41	5,34	11,33	7,65
Сесквитерпены Sesquiterpenes	0,13	0,13	0,89	1,20	1,82	1,33
Дитерпены Diterpenes	0,13	0,15	0,73	0,39	3,30	0,27
Стероиды Steroids	0,32	0,23	1,85	1,21	3,27	13,86
Тритерпены Triterpenes	11,81	9,05	1,59	13,83	10,44	54,91
Токоферолы Tocopherols	0,19	0,29	0,12	0,25	1,93	14,97
Трифенилфосфаты Triphenyl phosphate	0,02	0,05	0,02	0,09	0,05	0,22
Сумма *Total*	*33,10*	*34,84*	*26,48*	*56,88*	*74,75*	*154,25*

Групповой состав битуминозных компонентов торфов

В исследованных торфах идентифицированы представители *н*-алканов, аренов, жирных кислот и их эфиров, алканонов, альдегидов, ациклических, а также би-, три-, тетра- и пентациклических изопреноидов, токоферолов и трифенилфосфатов (табл. 3), однако суммарное содержание экстрактивных веществ (30–150 мкг/г сухого торфа) составляет лишь небольшую долю от выхода битумов, основная масса которых вероятно представлена нелетучими высокомолекулярными соединениями, не определяемыми при газохроматографическом анализе. Наблюдаемая диспропорция в содержании битумов и летучих компонентов торфов болот Западной Сибири и Беларуси (табл. 2, 3) может быть обусловлена как различным ботаническим составом торфов, так и особенностями климата, влияющими на степень их разложения.

Доминирующими классами органических соединений в нативных верховых торфах Беларуси являются *н*-алканы и тритерпены (рис. 1), их содержание составляет около 70 % от общей суммы идентифицированных соединений. Образец гипнового торфа осушенного участка (О-155) отличается низким содержанием тритерпенов: в нем преобладают жирные кислоты и *н*-алканы, в то время как нижележащий образец этого же участка (О-156) по групповому составу липидов ближе нативным образцам, однако доля *н*-алканов в нем ниже.

Содержание ароматических углеводородов (аренов) во всех изученных образцах торфа не превышает 0,5 % от общего содержания липидов.

Среди циклических изопреноидов в верховых торфах Беларуси доминируют пентациклические структуры, за исключением образца гипново-переходного торфа (О-155), в котором содержание тритерпенов и стероидов сопоставимо (рис. 2).

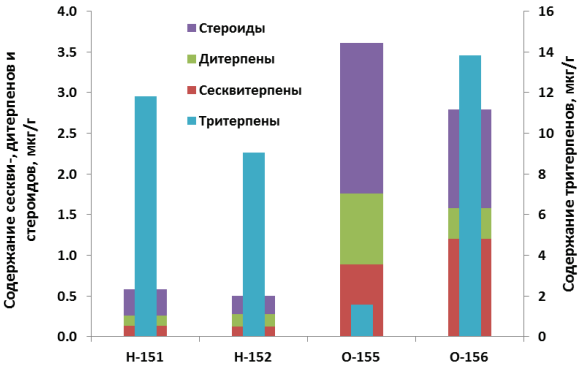


Рис. 2. *Состав циклических изопреноидов верховых торфов Беларуси*

Fig. 2. *Composition of cyclic isoprenoids in bog peats of Belarus*

В вышележащем образце осушенного торфа (О-155) по сравнению с торфами нативного участка содержание большинства групп органических соединений существенно не изменилось, за исключением терпенов. При этом содержание тритерпенов снизилось, а остальных циклических изопреноидов увеличилось в несколько раз (рис. 2).

В нижележащем образце осушенного торфа (О-156) содержание большинства групп органических соединений выше, чем в торфе нативного участка. Исключением являются *н*-алканы, арены и токоферолы, количество которых не изменилось. Наиболее заметно увеличение содержания в торфе осушенного верхового болота Беларуси циклических изопреноидов – стероидов и сесквитерпенов (в 5 и 9 раз, соответственно).

В верховых торфах ненарушенного участка западносибирского болота Темное в максимальном количестве среди всех органических соединений присутствуют *н*-алканы, в осушенном преобладают тритерпены (рис. 3).

Среди циклических изопреноидов в верховых торфах Сибири доминируют пентациклические структуры (рис. 4). В результате осушения болота их содержание в торфе увеличилось в несколько

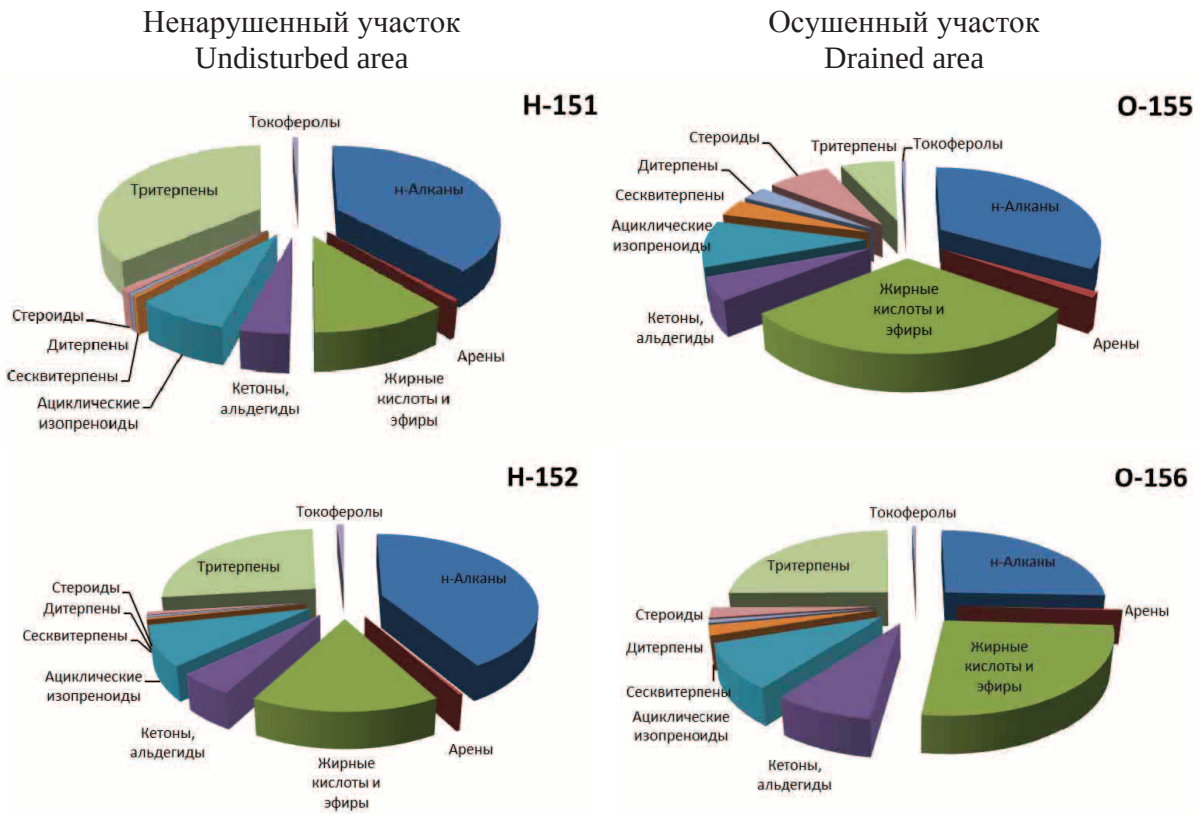


Рис. 1. *Групповой состав липидов торфов осушенного и ненарушенного участка болота Червенское, Беларусь*

Fig. 1. *Group composition of peat lipids in drained and undisturbed areas of the bog Chervinskoe, Belarus*

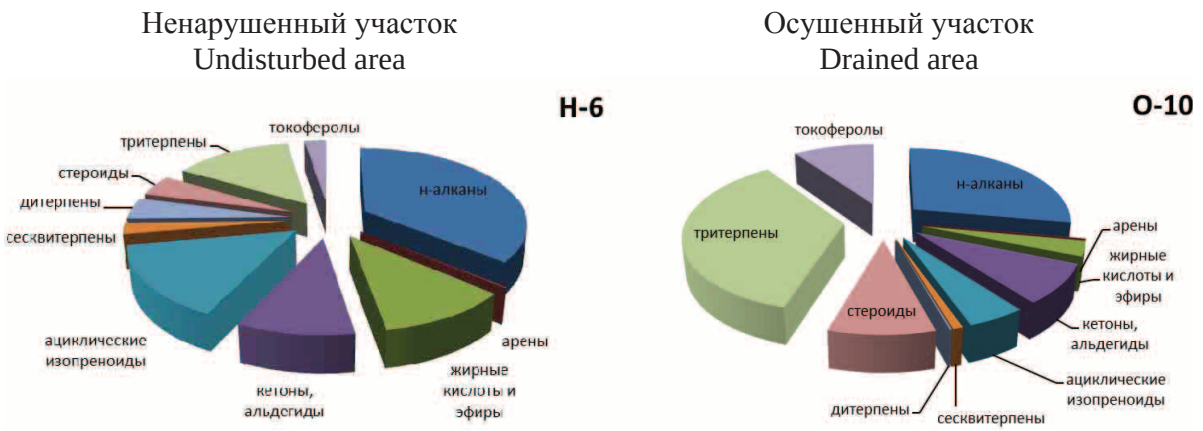


Рис. 3. *Групповой состав липидов торфов осушенного и ненарушенного участка болота Темное, Западная Сибирь*

Fig. 3. *Group composition of peat lipids in drained and undisturbed areas of the bog Temnoe, Western Siberia*

раз, также как токоферолов и стероидов. В то же время содержание дитерпенов в осушенном торфе существенно снизилось, возможно, за счет меньшего вклада хвойных растений.

Молекулярный состав органических соединений торфов

Распределение алифатических структур в торфах нативного и осушенного участков *болота Червенское (Беларусь)* различается незначительно. В составе *н*-алканов всех торфов преобладают нечетные гомологи C_{23}–C_{31}, однако торф осушенного участка отличается от нативных более низким относительным содержанием гомологов C_{16}–C_{18} (рис. 5, *а*). Снижение содержания низкомолекулярных гомологов при осушении может являться результатом биодеградации.

Среди жирных кислот в торфах ненарушенного участка доминируют C_{16} и C_6 соединения, в торфах осушенного содержание C_{16} понижено, а в одном из образцов (О-156) основным представителем жирных кислот является C_{10} (рис. 5, *б*).

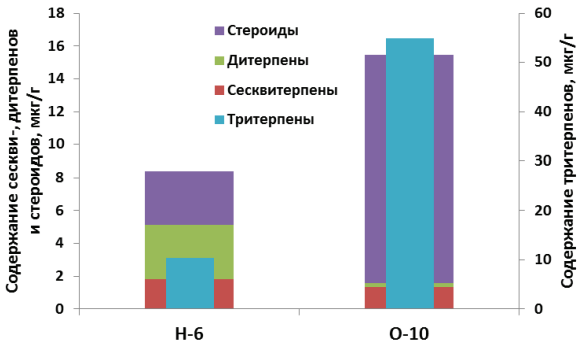


Рис. 4. *Состав циклических изопреноидов верховых торфов Западной Сибири*

Fig. 4. *Composition of cyclic isoprenoids in bog peats of western Siberia*

В составе *н*-алкан-2-онов всех исследованных торфов Беларуси доминирует гомолог C_{27} (рис. 5, *в*), однако в образце гипново-переходного торфа в сопоставимом с ним количестве присутствуют также низкомолекулярные гомологи – C_{11}, C_{13}, C_{15}. Образование этих соединений также может являться результатом биодеградации, которая активно проходит в аэробных условиях, образующихся при осушении торфяной залежи. Кроме того, в осушенном торфе распределение кетонов немного сдвинуто в высокомолекулярную область по сравнению с торфом нативного участка.

Схожим набором соединений во всех изученных образцах представлены метиловые, этиловые и изопропиловые эфиры жирных кислот. Ряд метиловых эфиров включает гомологи C_{11}–C_{29} с прео-

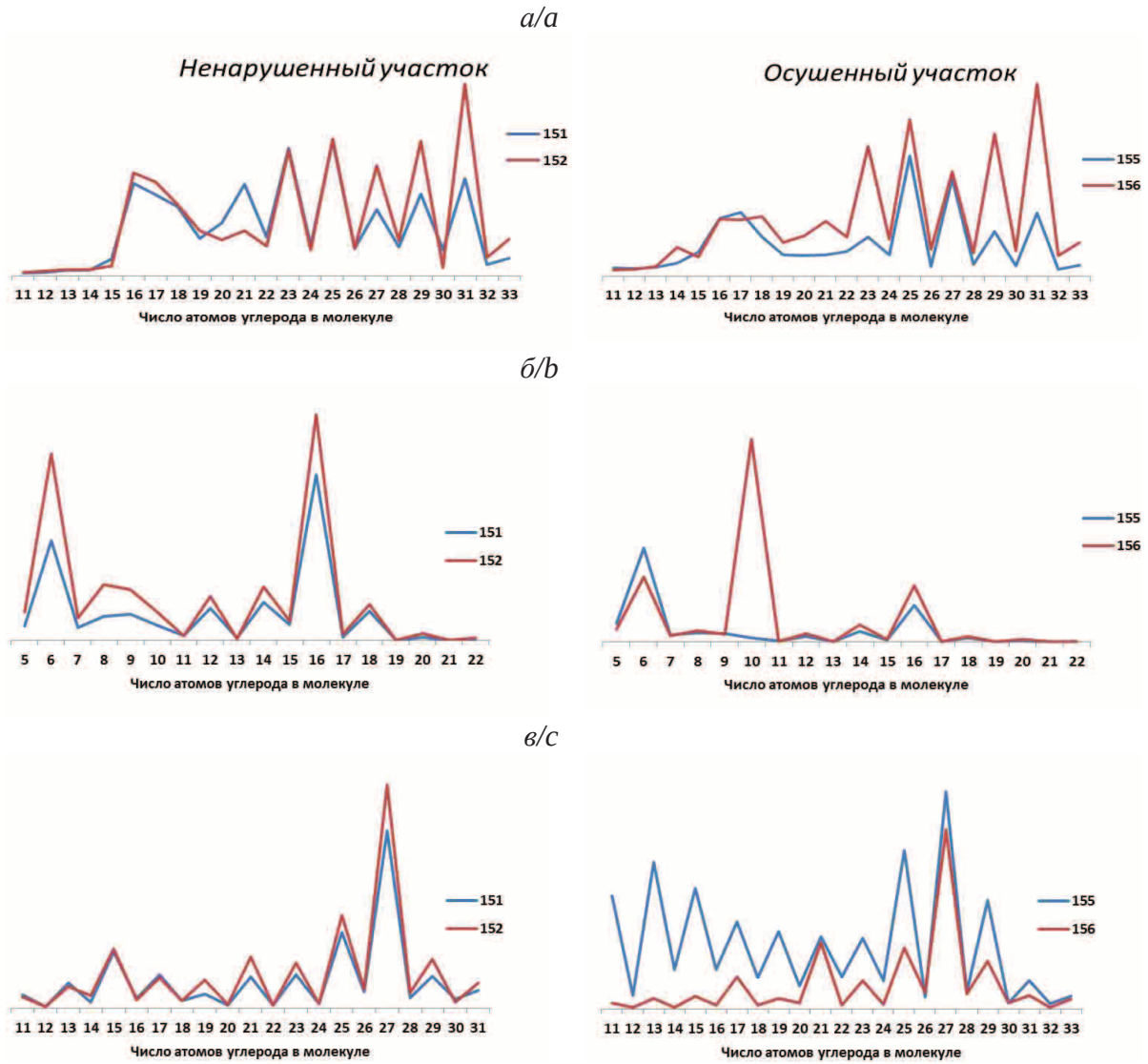


Рис. 5. *Распределение н-алканов (а), жирных кислот (б) и н-алкан-2-онов (в) в торфах нативного и осушенного участков верховых болот Беларуси*

Fig. 5. *Distribution of n-alkanes (a), fatty acids (b) and n-alkane-2-ons (c) in peats of native and drained areas of high bog in Belarus*

бладанием нечетных структур и максимумом, приходящимся на метиловый эфир пальмитиновой кислоты. Изопропиловые эфиры лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот по распространённости в торфах находятся на втором месте, а этиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой кислот – на третьем.

Ациклические изопреноиды включают насыщенные и ненасыщенные кетоны, спирты ряда фитола, а также сквален, содержание которого не превышает 0,01 мкг/г в торфах ненарушенных участков и возрастает до 0,17 мкг/г в осушенных.

Арены представлены главным образом бициклическими структурами, включающими нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и кадален.

Сесквитерпены в торфах представлены соединениями групп кубебена, кадинена, обнаружены также каламенен и гуржунен, а в гипновом еще и купарен. В нативных торфах эти соединения присутствуют в близких концентрациях, а в осушенном торфе доминируют изомеры кадинена.

Трициклические изопреноиды, присутствующие во многих хвойных растениях [17–19], пред-

Таблица 4. *Содержание три-, тетра- и пентациклических изопреноидов в верховых торфах Беларуси*

Table 4. *Content of tri-, tetra- and pentacyclic isoprenoids in bog peats of Belarus*

Индекс образца/Sample index	Н-151	Н-152	О-155	О-156
Участок/Area	Нативный Native		Осушенный Drained	
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, μ/g of dry weight				
Дитерпены/Diterpenes				
18-Норабиетан/18-Norabientane	0,021	0,014	0,009	следы trace
18-Норабиетатриен/18-Norabietrien	0,010	0,077	0,060	0,043
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13R)-/Labd-14-ene, 8, 13-epoxi-, (13R)-	0,059	0,032	0,192	0,117
Ретен/Retene	0	0	0,017	0
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13S)-/Labd-14-ene, 8, 13, 18-epoxi, (13S)-	0,028	0,013	0,107	0,089
Метилдегидроабиетат/Methyldehydroabietate	0,006	0,008	0,441	0,117
7-Оксодегидроабиетиновой кислоты, метиловый эфир/7-Oxodehydroabietic acids, methyl ether	0,002	0,003	0,040	0,019
Стероиды/Steroids				
Холест-4,6-диен-3-ол/Cholest-4,6-diene-3-ol	0	0,001	0	0
Эргост-4,6-диен-3-ол/Ergost-4,6-diene-3-ol	0,012	0,008	0,043	0,032
Стигмаст-4,6-диен-3-ол/Stigmast-4,6-diene-3-ol	0,099	0,028	0	0,414
Эргост-3,5-диен-7-он/ Ergost-3,5-diene-7-ol	0,014	0,001	0	0,044
Стигмаст-3,5-диен/Stigmast-3,5-diene	0	0,043	0,106	0,167
Стигмаст-5-ен-3-ол (β-ситостерол) /Stigmast-5-ene-3-ol (β-sitosterole)	0	следы trace	следы trace	следы trace
Эргостан-3-он/Ergostan-3-one	0	0	0,007	0
Эргост-4-ен-3-он/Ergost4-en-3-one	0,056	0,001	0,130	0,017
Стигмастан-3-он/Stigmastan-3-one	0,011	0,034	0,034	0,031
Стигмаст-4,22-диен-3-он, ацетат/ Stigmast-4,22-diene-3-on, acetate	0,048	0	0,047	0
Стигмаст-3,5-диен-7-он/ Stigmast-3,5-diene-7-one	0,027	0,049	0,110	0,297
24-Метиленциклоартан-3-он/24-/Methylenecycloartane-3-one	0	0	0,156	0
Стигмаст-4-ен-3-он/ Stigmast-4-ene-3-one	0,055	0,064	0,965	0,209
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат/Lanosta-8,24-diene-3-ol, acetate	0	0	0,254	0
Тритерпены/Triterpenes				
Олеан-11,13(18)-диен/Olean-11,13(18)-diene	0,049	0,106	0	0,295
Д-Фриедоолеан-14-ен (тараксерен)/D-Friedoolean-14-ene	7,898	4,082	0,088	10,521
Олеан-13(18)-ен/Olean-13(18)-ene	0,073	0,034	0	0,211
Олеан-12-ен/Olean-12-ene	1,312	0,699	0	0,709
Д:А-Фриедоолеан-7-ен/D:A-Friedoolean-7-ene	0,725	0,353	0	0,654
Урс-12-ен/Urs-12-ene	0,202	0,112	0	0,248
Д-Фриедоолеан-1,14-диен-3-он/ D-Friedoolean-1,14-diene-3-one	0,164	0,296	0	0
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-он (тараксерон)/D-Friedoolean-14-ene-3-one (tarakserone)	0,986	2,655	1,267	1,131
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол/D-Friedoolean-14-ene-3-ol	0	0	0,030	0
Олеан-12-ен-3-он/Olean-12-ene-3-one	0,109	0,299	0,129	0,057
Олеан-18-ен-3-ол (германикол)/Olean-18-ene-3-ol (germanicole)	0,075	0,064	0,078	0
Олеан-12-ен-3-ол, ацетат/Olean-12-ene-3-ol, acetate	0,062	0,061	0	0
Гоп-22(29)-ен-3-он/ Gop-22(29)-ene-3-one	0,054	0,103	0	0
Луп-20(29)-ен-3-ол, ацетат/Lup-20(29)-ene-3-ol, acetate	0,044	0,092	0	0
Д:А-фриедоолеанан-3-он (фриеделин) /D:A-Friedoolean-3-one (friedeline)	0,058	0,098	0	0

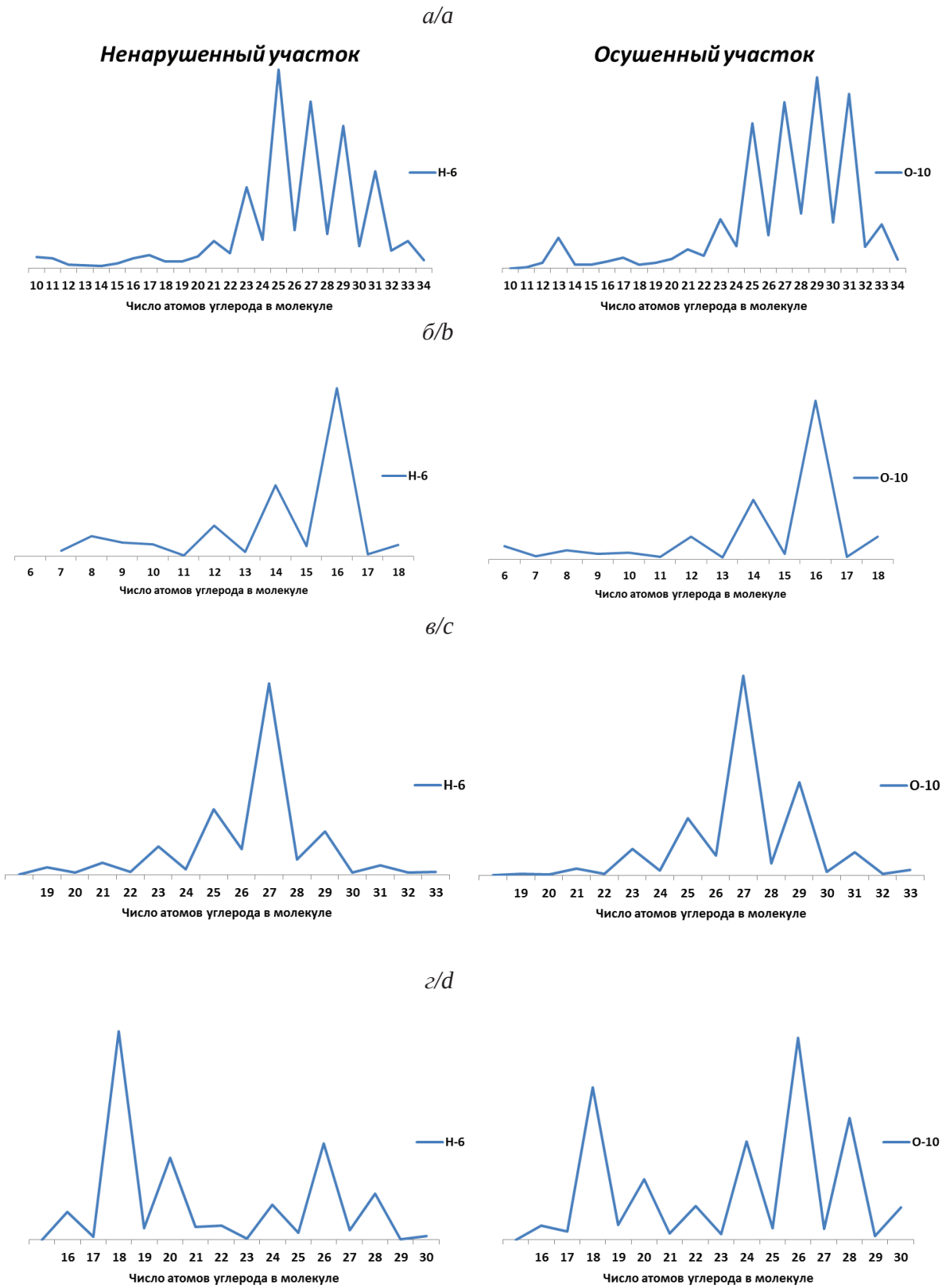


Рис. 6. *Распределение н-алканов (а), жирных кислот (б), н-алкан-2-онов (в) и этиловых эфиров (г) в торфах нативных и осушенных участков верхового болота Темное (Томская область)*

Fig. 6. *Distribution of n-alkanes (a), fatty acids (b) and n-alkane-2-ons (c) and ethyl ethers (d) in peats of native and drained areas of Temnoe high bog (Tomsk region)*

ставлены в торфах углеводородами: 18-норабиетаном и его ненасыщенным производным 18-норабиетантриеном, а также кислородсодержащими соединениями – лабденами (маноил- и эпиманоилоксидом) (табл. 4). В образце гипново-переходного торфа обнаружен еще и ретен. В образцах осушенного торфа среди этих соединений преобладают кислородсодержащие структуры – лабдены и метилдегидроабиетат, в торфах ненарушенного участка – лабдены и углеводород 18-норабиетатриен.

Среди стероидов, содержание которых в торфе осушенного участка в несколько раз выше, чем в торфах ненарушенного (табл. 4), преобладают ненасыщенные кетопроизводные стигмастана. Образец гипнового торфа (О-155) отличается присутствием в составе стероидов производных ланостана.

Пентациклические изопреноиды (тритерпены) в торфах ненарушенного участка представлены набором спиртов, кетонов и углеводородов, имеющих структурные особенности преимущественно ненасыщенных производных олеанана, лупана и гопана. Состав тритерпенов осушенного торфа менее разнообразен: не обнаружены производные гопана и лупана; кроме того, в пушицево-сфагновом торфе отсутствуют спирты, а в вышележащем гипновом, в отличие от всех остальных образцов, зафиксирован только один представитель углеводородов – Д-фриедоолеан-14-ен (тараксерен) (табл. 4). Общим для всех торфов является наличие, кроме тараксерена, Д-фриедоолеан-14-ен-3-она (тараксерона) и олеан-12-ен-3-она.

Качественный состав алифатических структур в торфах осушенного и ненарушенного участков *болота Темное (Западная Сибирь)* имеет некоторые особенности. Хотя в составе *н*-алканов всех торфов преобладают нечетные гомологи C_{23}–C_{33} (рис. 6, *а*), торф осушенного участка отличается более высоким относительным содержанием гомологов C_{29} и C_{31}, что обусловлено наличием в нем примеси остатков пушицы, в то время как в торфе нативного участка, образованного остатками лишь *Sphagnum fuscum*, максимум приходится на гомологи C_{25} и C_{27}.

Среди жирных кислот во всех торфах преобладает пальмитиновая кислота (C_{16}), в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая (C_{14}) и лауриновая (C_{12}) кислоты (рис. 6, *б*). По распределению *н*-алкан-2-онов торфа ненарушенного и осушенного участков практически не различаются: максимум приходится на C_{27}, однако для торфа осушенного участка характерна более высокая относительная концентрация высокомолекулярных гомологов C_{29} и C_{31} (рис. 6, *в*).

Метиловые эфиры в торфах представлены четырьмя соединениями: эфирами лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, причем преобладание в их составе метилового эфира пальмитиновой кислоты более выражено для образца нативного торфа. В то же время этиловые эфиры составляют широкий ряд соединений C_{16}–C_{30} с двумя максимумами, первый из которых приходится на этиловый эфир пальмитиновой кислоты, а второй – на эфиры высокомолекулярных кислот C_{22}, C_{24} и C_{26}. При этом для нативного торфа отмечено преобладание низкомолекулярной моды, а для осушенного – высокомолекулярной (рис. 6, *г*). Изопропиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой кислот обнаружены во всех торфах.

Среди ароматических углеводородов в торфах обнаружены только бициклические структуры, включающие нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и кадален.

Ациклические изопреноиды в торфах представлены спиртами, кетонами и скваленом. Его содержание в нативном и осушенном торфах составляет 9,7 и 4,2 мкг/г, соответственно, что составляет 13 и 3 % общей суммы органических соединений торфов.

В составе сесквитерпенов торфов преобладают соединения со структурой кадинана: изомеры кадинена и кадинола, а также α-калакорен и каламенен. В нативном торфе доминирует γ-кадинен, а в образце осушенного – δ-кадинен.

Трициклические терпены в нативных торфах представлены лабденами, 18-норабиетаном, его частично ароматизированным производным, а также метиловыми эфирами дегидроабиетиновой и оксодегидроабиетинвой кислот. В нативном торфе состав этих соединений шире за счет наличия насыщенного углеводорода – абиетана, в смеси дитерпенов преобладают лабдены (маноилоксиды), присутствующие в высокой концентрации и доминирующие над другими трициклическими терпанами (табл. 5). В осушенном торфе содержание лабденов значительно ниже и основным компонентом смеси является метилдегидроабиетат. Так как маноилоксиды обнаружены в экстрактах сосны и пихты сибирской [20–22], снижение их содержания в осушенном торфе может объясняться формированием нового слоя торфа с низким вкладом хвойных растений.

В составе стероидов торфов идентифицированы ненасыщенные спирты, насыщенные и ненасыщенные кетоны рядов эрго-, стигма- и ланостана, а в образце осушенного торфа и ряда холестана (табл. 5). В нативном торфе основными являются производные стигмастана, в торфе осушенного участка – стигма- и ланостана.

В составе пентациклических изопреноидов, представленных структурными аналогами олеанана и гопана, преобладают производные олеанана, характерные для растительных сообществ [23, 24]. Среди них в нативном торфе в максимальном количестве содержится тараксерон, а в осушенном – тараксерен. Относительное содержание соединений ряда гопана, имеющих бактериальную природу [25], в торфе осушенного участка выше, чем в торфах ненарушенного (табл. 5). В то же время в торфе осушенного участка повышено содержание β-амирина, обладающего атиоксидантной и антимикробиальной активностью [26, 27]. Наряду с насыщенным и ненасыщенными углеводородами, в торфе осушенного участка зафиксировано наличие гопенов с кето- и спиртовой группой. В нативных торфах кислородсодержащие соединения ряда гопана отсутствуют.

Таблица 5. *Содержание три, тетра- и пентациклических изопреноидов в верховых торфах Западной Сибири*

Table 5. *Content of tri-, tetra- and pentacyclic isoprenoids in bog peats of western Siberia*

Индекс образца/Sample index	Н-6	О-10
Содержание в торфе, мкг/г сухой массы Content in peat, 2μ/g of dry weight		
Дитерпены/Diterpenes		
18-Норабиетан/18-Norabientane	0,100	0,016
18-Норабиета-5,7,9(10)-триен 18-Norabieta-5,7,9(10)-triene	0,036	0,019
Абиетан/Abietane	0,044	0
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13R)- Labd-14-ene, 8,13-epoxi, (13R)-	1,446	0,069
Лабд-14-ен, 8,13-эпокси-, (13S)- Labd-14-ene, 8,13-epoxi, (13S)-	1,566	0,022
Метилдегидроабиетат/Methyldehydroabietate	0,080	0,109
7-Оксодегидроабиетиновой кислоты, метиловый эфир/7-Oxodehydroabietic acids, methyl ether	0,022	0,035
Стероиды/Steroids		
Эргост-4,6-диен-3-ол/Ergost-4,6-diene-3-ol	0,048	0,161
Стигмаст-4,6-диен-3-ол/Stigmast-4,6-diene-3-ol	0,352	0,149
Ланоста-8,24-диен-3-он/Lanosta-8,24-diene-3-one	0,254	1,243
Ланоста-8,24-диен-3-ол, ацетат Lanosta-8,24-diene-3-ol, acetate	0	4,688
Эргост-4-ен-3-он/Ergost-4-ene-3-one	0,097	0
Стигмаст-4-ен-3-он/Stigmast-4-ene-3-one	1,087	1,953
Холестан-3-он (5α)/Cholestane-3-one (5α)	0	0,079
Эргостан-3-он, (5α)/Ergostan-3-one (5α)	0,025	0,078
Стигмастан-3-он, (5β)/Stigmastan-3-one (5β)	0,473	1,144
Стигмаст-5-ен-3-ол (ситостерол) Stigmast-5-ene-3-ol (sitosterole)	0,424	2,557
Стигмастан-3-он, (5α)/Stigmastan-3-one (5α)	0,284	0,516
Эргоста-3,5-диен-7-он/Ergosta-3,5-diene-7-one	0,025	0,055
Стигмаст-3,5-диен-7-он/Stigmast-3,5-diene-7-one	0,126	0,859
Криностерол/Crinosterol	0,007	0,112
Стигмастерол/Stigmasterol	0,071	0,149
Холест-5-ен-3-ол (холестерол) Cholest-5-ene-3-ol (cholesterol)	0	0,114
Тритерпены/Triterpenes		
17β-Триснорогопан/17β- trisnorhopanes	0	0,042
С30 гопен/С30 hopene	0,494	5,455
С30 гопен/С30 hopene	2,223	9,688
С30 гопен/С30 hopene	0,134	0,301
Д-Фриедоолеан-14-ен (тараксерен) D-Friedoolean-14-ene (tarakserone)	0,621	13,226
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-он (тараксерон) D-Friedoolean-14-ene-3-one (tarakserone)	3,229	6,027
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол (тараксерол) D-Friedoolean-14-ene-3-ol (tarakserone)	0,420	3,749
Д-Фриедоолеан-14-ен-3-ол, ацетат D-Friedoolean-14-ene-3-ol, acetate	0,272	0,781
Олеан-12-ен/Olean-12-ene	1,999	4,338
Урс-12-ен/Urs-12-ene	0,177	0,457
Олеан-12-ен-3-он/Olean-12-ene-3-one	0,229	0,422
Олеан-12-ен-3-ол (β-амирин) Olean-12-ene-3-ol (β-amyrin)	0,170	0,942
Урс-12-ен-3-он/Urs-12-ene-3-one	0,282	0,961
Урс-12-ен-3-ол (α-амирин) Urs-12-ene-3-ol (α- amyrin)	0,188	1,494
Гоп-22(29)-ен-3-он/Gop-22(29)-ene-3-one	0	4,047
Гоп-22(29)-ен-3-ол/Gop-22(29)-ene-3-ol	0	2,975

Сопоставление изменений, произошедших с составом органических соединений, обнаруженных в экстрактивных веществах торфов, при осушении болот в Беларуси и Западной Сибири, показывает наличие общих тенденций и региональных особенностей в изменении состава и содержания отдельных групп соединений для торфов этих регионов.

Доминирующими классами органических соединений в нативных верховых торфах Беларуси и Западной Сибири являются *н*-алканы, в то время как в осушенных торфах доля этих соединений понижена за счет роста содержания соединений других классов, а возможно, и частичной биодеградации *н*-алканов.

В результате осушения залежей содержание в торфе большинства органических соединений не изменяется или незначительно снижается, за исключением циклических изопреноидов, содержание которых в той или иной степени увеличивается. Наиболее заметен рост содержания в осушенных верховых болотах Беларуси сесквитерпенов и стероидов, в торфах Сибири – тритерпенов и стероидов.

Молекулярно-массовое распределение ациклических соединений (*н*-алканов, жирных кислот и их эфиров, а также *н*-алкан-2-онов) в нативных и осушенных торфах Беларуси и Западной Сибири несколько различается вследствие региональных особенностей торфообразования и, главным образом, состава исходного растительного сырья.

В составе стероидов верховых торфов Беларуси и Западной Сибири много общего: преобладают производные стигмастана; соединения со структурой эргостана также обнаружены во всех образцах. Производные ланостана более характерны для торфов осушенных участков болот.

Среди пентациклических изопреноидов в торфах Беларуси резко доминируют производные олеана, более широким набором соединений они представлены в торфах ненарушенных участков. В торфах Западной Сибири наряду с производными олеана обнаружено значительное количество производных гопана. Общим для исследованных верховых торфов Беларуси и Западной Сибири является присутствие значительных количеств Д-фриедоолеан-14-ена (тараксерена), Д-фриедоолеан-14-ен-3-она (тараксерона) и олеан-12-ен-3-она.

Можно отметить, что разнообразие тритерпенов в торфах нативных участков верховых болот Беларуси существенно выше по сравнению с осушенными участками. Это может быть объяснено частичным разрушением отдельных структур при осушении и накоплением наиболее устойчивых соединений. В то же время в торфах Западной Сибири такая тенденция отсутствует, вероятно, вследствие региональных особенностей климата. Более высокая влажность климата, более поздние сроки оттаивания, особенно осушенных участков болот, и сброса талых вод обусловливают менее благоприятные условия для осушения и, следовательно, малую скорость происходящих биохимических процессов.

Специфической особенностью состава верховых торфов Западной Сибири по сравнению с соответствующими торфами Беларуси является также присутствие значительного количества сквалена.

Содержание пигментов растительного происхождения в образцах торфа верхового типа естественной и нарушенной болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири

Известно, что в торфе, который является продуктом разложения растительных остатков, присутствуют растительные пигменты, близкие по своим спектральным свойствам к каротиноидам и безмагниевым тетрапиррольным пигментам феофитину и феофорбиду [16]. Степень сохранности этих пигментов в торфе весьма высокая и они могут служить индикаторами изменения состояния торфяно-болотных экосистем. Так как формирование торфа отражает эффективность болотообразовательных процессов [28], поиск таких индикаторов является актуальным с точки зрения оценки функционального состояния торфяных залежей естественных, нарушенных и восстанавливаемых болотных экосистем.

Анализ образцов торфа на содержание в них растительных пигментов позволил выявить в исследуемых препаратах наличие каротиноидов и тетрапиррольных пигментов. На рис. 7 представлена типичная для исследованных препаратов хроматограмма ацетонового экстракта из образца торфа верхового типа О-155 нарушенной болотной экосистемы с ярко выраженными пиками феофитина *b* (пик № 1, время удержания 10,60 мин.) и феофитина *a* (пик № 2, время удержания 11,49 мин.). Наличие деметаллированных производных хлорофилла в образцах торфа не удивительно, так как известно, что для их получения достаточно незначительного химического воздействия на молекулу хлорофилла, что вполне реализуемо в исследуемом материале, поскольку для торфа характерны кислые значения pH, при которых ион Mg^{2+} в молекуле хлорофилла легко замещается на два протона [29, 30].

Анализ образцов торфа, отобранных на осушенных и нативных участках торфяных месторождений верхового типа Червенское (Беларусь) (образцы Н-151, Н-152, О-155, О-156) и Темное (Западная Сибирь) (образцы Н-6, О-10) показал существенные качественные и количественные различия в содержании тетрапиррольных пигментов и каротиноидов в исследованных пробах.

Так, в образцах торфа верхового типа естественной и нарушенной болотных экосистем Беларуси (болото Червенское) зафиксировано наличие феофитина *a* и феофитина *b*, однако количество этих пигментов различалось в зависимости от типа торфа (табл. 6). Наименьшие количества указанных пигментов были зафиксированы в образцах торфа из естественных болот (Н-151, Н-152). Осушенные болота (образцы О-155 и О-156) характеризовались несколько большим содержанием феофитина *a* и феофитина *b*, нежели естественные. В образце торфа О-155 из осушенного болота был выявлен в незначительном количестве лютеин, а в образце торфа О-156, также из осушенного болота, зарегистрирован другой каротиноид – неоксантин, отсутствующий в пробах нативных участков. Такие различия связаны с разным ботаническим составом исследуемых образцов торфа (табл. 2), а не с процессами нарушения (осушения) болотной экосистемы.

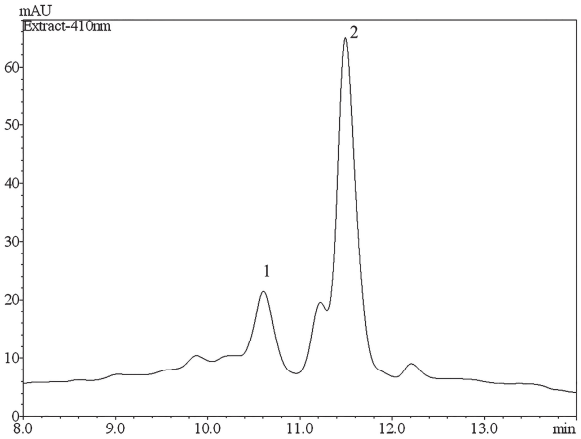


Рис. 7. *Хроматограмма экстракта растительных пигментов из образца торфа верхового типа О-155 нарушенной болотной экосистемы. Пик № 1 принадлежит феофитину b (время удержания 10,60 мин), пик № 2 – феофитину a (время удержания 11,49 мин)*

Fig. 7. *Chromatogram of plant pigment extract from a sample of O-155 bog peat with disturbed ecosystem. Peak № 1 belongs to pheophytin b (hold time is 10,60 min), peak № 2 belongs to pheophytin a (hold time is 11,49 min)*

Для образцов верхового торфа болота Темное (Западная Сибирь) также были характерны существенные отличия в пигментном составе. Так, в пробе Н-6 нативного участка были выявлены не только продукты распада хлорофилловых пигментов – феофитинны и феофорбид, но и сами хлорофиллы *a* и *b*, а также каротиноиды лютеин и неоксантин. Проба осушенного участка содержала большое количество неоксантина, но при этом не содержала хлорофиллы и лютеин, а количество феофитинов и феофорбида было ниже, чем в образце естественной залежи. Важно отметить, что исследованные образцы верхового торфа болота Темное имели схожий ботанический состав, поэтому выявленные различия в пигментном составе в большей степени связаны непосредственно с процессами осушения болотной экосистемы, при которых происходит разрушение растительных пигментов. Изменение количества тетрапирролов хлорофильной природы и каротиноидов может быть индикатором, отражающим функциональное состояние торфяных залежей естественных и нарушенных болотных экосистем, то есть степени активности протекающих в них микробиологических и химических процессов.

Таблица 6. *Содержание тетрапиррольных пигментов и каротиноидов в образцах торфа верхового типа естественной, нарушенной и восстанавливаемой болотных экосистем Беларуси и Западной Сибири*

Table 6. *Content of tetrapyrrol pigments and carotenoids in samples of bog peats with natural, disturbed and recoverable bog ecosystems in Belarus and western Siberia*

Индекс образца Sample index	Феофитин *a* Pheophytin *a*	Феофитин *b* Pheophytin *b*	Феофорбид *a* Phaeophorbide *a*	Хлорофилл *a* Chlorophyll *a*	Хлорофилл *b* Chlorophyll *b*	Неоксантин Neoxanthine	Лютеин Lutein
	мкг/ г сухой массы μ/g of dry weight						
Верховые торфа болота Червенское (Галое), Беларусь Bog peats of the bog Chervenskoe (Galoe) Belarus							
Н-151	0,53	0,22	н.о.*/ND			н.о./ND	н.о./ND
Н-152	1,56	1,03					
О-155	4,77	2,12					0,09
О-156	3,53	1,41				4,21	н.о./ND
Верховые торфа болота Темное, Западная Сибирь Bog peat of the bog Temnoe, Western Siberia							
Н-6	2,49	1,46	0,81	1,79	2,86	0,99	0,49
О-10	1,12	0,34	0,13	н.о./ND	н.о./ND	3,58	н.о./ND

** н.о. – не обнаружено/ND – not determined.*

Заключение

Методом ГХ/МС идентифицированы около 150 соединений хлороформ-метанольного экстракта верховых нативных и осушенных торфов Беларуси и Западной Сибири, представленные главным образом алифатическими структурами (*н*-алканами, *н*-алкан-2-онами, *н*-альдегидами, жирными кислотами и их эфирами), а также изопреноидами, включающими сескви-, ди-, тритерпены, стероиды и ациклические соединения. Среди соединений с ароматическим кольцом в заметных количествах обнаружены токоферолы.

В результате проведенного исследования установлены различия и общие черты в составе органических соединений экстрактов верховых торфов ненарушенных и осушенных участков болот Беларуси и Западной Сибири и показано, что наибольшим качественным и количественным изменениям при осушении подвержены циклические изопреноиды.

Также стоит отметить существенные качественные и количественные различия в содержании производных хлорофилла и каротиноидов в образцах торфа нативной и осушенной торфяных залежей. Выявленные различия могут быть обусловлены как разным ботаническим составом исследуемых образцов, так и процессами нарушения болотной экосистемы при осушении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамбалов Н.Н., Ракович В.А. Роль болот в биосфере. – Минск: Белорус. наука, 2005. – 287 с.
2. Курзо Б.В. Закономерности формирования и проблемы использования сапропеля. – Минск: Белорус. наука, 2005. – 223 с.
3. Битуминозные торфа Томской области / В.С. Архипов, Ю.И. Прейс, В.К. Бернатонис, С.Г. Маслов, Н.А. Антропова. – Томск: STT, 2008. – 240 с.
4. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 21–25.
5. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Долидович Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1985. – 168 с.
6. Коржов Ю.В., Коронатова Н.Г. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. –213–220.
7. Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири / О.В. Серебренникова, Ю.И. Прейс, П.Б. Кадычагов, Е.В. Гулая // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
8. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 77–82.
9. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Прейс Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18. – DOI: 10.7868/S0023117714020121.
10. Торфяные месторождения и их разведка / С.Н. Тюремнов, И.Ф. Ларгин, С.Ф. Ефимова, Е.И. Скобеева. – М.: Недра, 1977. – 264 с.
11. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 318 с.
12. Dark E., Schoefs B., Lemoine Y. Improved liquid chromatographic method for the analysis of photosynthetic pigments of higher plants // Journal of Chromatography. – 2000. – V. 876. – P. 111–116.
13. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC- chromatography, visible and mass spectroscopy studies / S.V. Milenković, J.B. Zvezdanović, T.D. Andelkovoć et. al. // Advanced technologies. – 2012. – V. 1. – P. 16–24.
14. Extraction and characterization of some natural plant pigments / H.-O. Boo, S.-J. Hwang, C.-S. Bae, S.-H. Park, B.-G. Heo, S. Gorinstein // Industrial Crops and Products. – 2012. – V. 40. – P. 129–135.
15. Lozano V.A., Pena A.M., Duran-Meras I. Four-way multivariate calibration using ultra-fast high-performance liquid chromatography with fluorescence excitation–emission detection. Application to the direct analysis of chlorophylls *a* and *b* and pheophytins *a* and *b* in olive oils // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2013. – V. 125. – P. 121–131.
16. Аверина Н.Г., Поликарпова Н.Н. Растительные пигменты в торфе // Известия АН БССР. Сер. химич. наук. – 1981. – № 1. – С. 102–106.
17. Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis / I. Jerkovi?, Z. Marijanovi?, M. Gugi?, M. Roje // Molecules. – 2011. – V. 16. – P. 7936–7948.
18. Wiyono B., Tachibana S., Tinambunan D. Chemical composition of pine resin, rosin and turpentine oil from west Java // J. Forest. Res. – 2006. – № 3. – P. 7–17.
19. Hjulstr?m B., Isaksson S., Hennius A. Organic geochemical evidence for pine tar production in Middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age // J. Archaeol. Sci. – 2006. – № 33. – P. 283–294.

20. Ефремов Е.А., Ефремов А.А. Компонентный состав и физико-химические характеристики эфирного масла весенней лапки пихты сибирской // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 71–75.
21. Изучение состава и антиокислительной активности продуктов водно-паровой дистилляции пихты сибирской (*Abies sibirica Ledeb*) / В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, Т.Т. Куряева, К.А. Дычко // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 83–88.
22. Bower C.L., Rowe J.W. Extractives of jack pine bark: Occurrence of (+)-13-epimanoyl oxide and related labdane diterpenes // Phytochemistry. – 1967, January. – V. 6. – Iss. 1. – P. 151–153.
23. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms / J.M. Moldowan, J.E.P. Dahl, B.J. Huizinga, F.J. Fago, L.J. Hickey, T.M. Peakman, D.W. Taylor // Science. – 1994. – V. 265. – P. 768–771.
24. Computational selections of terpenes present in the plant Calotropis gigantea as mosquito larvicide's by blocking the sterol carrying protein, AeSCP-2 / K.P. Suresh, A. Chezhian, R.P. Senthil, J. Sathiyapriya // Bangladesh J Pharmacol. – 2012. – № 7. – P. 1–5.
25. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History // Cambridge: University Press. V. 2. 2005. 1155 p.
26. Ugur A., Sarac N., Duru M.E. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Endemic *Onopordum caricum* // Middle-East Journal of Scientific Research. – 2011. – № 8 (3). – P. 594–598.
27. Antioxidant and Cytotoxicity of b?-Amyrin acetate fraction from Bridelia ferruginea Leaves / O.A. Fabiyi, O. Atolani, S.O. Adeyemi, G.A. Olatunji // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. – 2012. –№ 2. – P. S981–S984.
28. О методике оценки современного прироста торфа болот / С.Э. Вомперский, А.Г. Ковалёв, Т.В. Глухова и др. // Болотные экосистемы севера Европы: разнообразие, динамика, углеродный баланс, ресурсы и охрана: Материалы Междунар. симпозиума. – Петрозаводск, 2006. – С. 48–59.
29. Trytek M., Janik E., Maksymiec W. The spectral and catalytic studies of chlorophylls and pheophytins in mimetic biotransformation of α-pinene // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2011. – V. 223. – P. 14–24.
30. The Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Chlorophylls and Pheophytins / C.-Y. Hsu, P.-Y. Chao, S.-P. Hu et al. // Food and Nutrition Sciences. – 2013. – V. 4. – P. 1–8.

Поступила 30.04.2014 г.

UDC 553.972: 547.91:577.117.2+577.117.3

THE COMPOSITION OF PEAT EXTRACTS FROM DRAINED AND NATURAL RAISED BOGS OF BELARUS AND WESTERN SIBERIA

Olga V. Serebrennikova,
Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia;
Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: ovs49@yahoo.com

Eugenia B. Strelnikova,
Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: seb9@yandex.ru

Yulia I. Preis,
Cand. Sc., Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: preisyui@rambler.ru

Natalia G. Averina,
Dr. Sc., Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,
27, Academicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus. E-mail: averina@ibp.org.by

Nikolai V. Kozel,
Cand. Sc., Institute of Biophysics and Cell Engineering of National Academy of Sciences of Belarus,
27, Academicheskaya str., Minsk, 220072, Belarus. E-mail: kmu@tut.by

Nikolai N. Bambalov,
Dr. Sc., Academician, Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus,
10, F. Skoriny street, Minsk, 220114, Belarus. E-mail: peatland@ecology.basnet.by

Viacheslav A. Rakovich,
Cand. Sc., Institute for Nature Management of National Academy of Sciences of Belarus,
10, F. Skoriny street, Minsk, 220114, Belarus. E-mail: mire4@tut.by

Relevance of the work is caused by the active reclamation of swamps and the lack of data on wetland drainage impact on chemical composition of peat deposits.
The main aim of the study *is to characterize composition of peat extracts from natural and drained peat bogs in Belarus and Western Siberia.*
The methods used in the study: *high performance liquid chromatography, UV-spectrometry, chromatography-mass spectrometry.*
Results: *Using GC/MS the authors have identified more than 150 compounds represented by n-alkanes, n-alkan-2-ones, n-aldehydes, fatty acids and their esters, as well as isoprenoids, comprising sesqui-, di, triterpenes, steroid compounds, acyclic and tocopherols in the chloroform-methanol extract of native upland and drained peat Belarus and Western Siberia. The composition of carotenoid and tetrapyrrole pigments was determined in peat acetone extract by high pressure liquid chromatography in combination with electron spectroscopy. Among the pigments chlorophylls a and b, pheophytin a and b, pheophorbide, lutein and neoxanthin were identified. It is shown that the highest sesqui-, di-and triterpenes, steroids, and carotenoids and tetrapyrroles undergo qualitative and quantitative changes when drying. As a result of drainage in peat raised bogs of Belarus the amount of steroids, sesqui- and diterpenes increased, in peats of Western Siberia – the amount of steroids, terpenes and tocopherols. Among the steroids the content of lanostan derivatives increased. As a result of drainage chlorophyll disappeared and neoxanthipart amount increased in peat in pigment composition. The difference in the climatic conditions of Western Siberia and Belarus found its way in changes while drying swamps of individual terpenes. Later periods of thawing, especially marshes drained sites, and discharge of meltwater in Western Siberia create less favorable conditions for drying and cause low speed of oxidation occurring in peat deposits. As a result, in drained Belarus peat the variety of terpenes decreased significantly due to destruction of the least stable compounds, while in peats of Western Siberia these compounds are preserved.*

Key words:
Peat, extractable organic compounds, aliphatic compounds, terpenes, steroids, carotenoids, tetrapyrroles.

REFERENCES

1. Bambalov N.N., Rakovich V.A. *Rol bolot v biosphere* [The role of wetlands in the biosphere]. Minsk, Belorus. Nauka Publ., 2005. 287 p.
2. Kurzo B.V. *Zakonomernosti formirovaniya i problemy ispolzovaniya sapropelya* [Laws of sapropel formation and the problems of its using]. Minsk, Belorus. Nauka Publ., 2005. 223 p.
3. Arkhipov V.S., Preys Yu.I., Bernatonis V.K., Maslov S.G., Antropova N.A. *Bituminoznye torfa Tomskoy oblasti* [Bituminous peats of Tomsk region]. Tomsk, STT Publ., 2008. 240 p.
4. Savelyeva A.V., Yudina N.V., Inisheva L.I. Sostav guminovykh kislot torfov raznoy stepeni gumifikatsii [Composition of humic acids in peats with various degree of humification]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2010, no. 5, pp. 21–25.
5. Belkevich P.I., Golovanov N.G., Dolidovich E.F. *Himiya ekstraktsionnykh smol torfa i burogo uglya* [Chemical extraction of resins peat and brown coal]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 168 p.
6. Korzhov Yu.V., Koronatova N.G. Sostav geksan-khloroformnogo ekstrakta verhovykh torfov yuzhnoy taygi Zapadnoy Sibiri [The composition of hexane-chloroform extract of peat in southern taiga in West Siberia]. *Himiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 3, pp. 213–220.
7. Serebrennikova O.V., Preys Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. Sostav uglevodorodov organicheskogo veshchestva torfov yuga Zapadnoy Sibiri [Hydrocarbon composition of peat organic matter in the south of Western Siberia]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2010, no. 5, pp. 40–50.
8. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. Osobennosti sostava lipidov verhovykh i nizinnykh torfov yuga Tomskoy oblasti [Features of lipid composition of upland and lowland peat in the south of Tomsk region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 3, pp. 77–82.
9. Strelnikova E.B., Serebrennikova O.V., Preys Yu.I. Kislorodsoderzhashchie organicheskie soedineniya bituminoznykh komponentov verhovykh torfov yuga Zapadnoy Sibiri [Oxygen-containing organic compounds in lipids of south Western Siberia bog peats]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2014, no. 2, pp. 12–18. DOI: 10.3103/S0361521914020128.
10. Tyuremnov S.N., Largin I.F., Efimova S.F., Skobeeva E.I. *Torfjanye mestorozhdeniya i ikh razvedka* [Peat deposits and their exploration]. Moscow, Nedra Publ., 1977. 264 p.
11. Lishtvan I.I., Korol N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [Basic properties of peat and methods of their determination]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 318 p.
12. Dark E., Schoefs B., Lemoine Y. Improved liquid chromatographic method for the analysis of photosynthetic pigments of higher plants. *Journal of Chromatography*, 2000, vol. 876, pp. 111–116.
13. Milenković S.V., Zvezdanović J.B., Andelkovoć T.D. The identification of chlorophyll and its derivatives in the pigment mixtures: HPLC- chromatography, visible and mass spectroscopy studies. *Advanced technologies*, 2012, vol. 1, pp. 16–24.
14. Boo H.-O., Hwang S.-J., Bae C.-S., Park S.-H., Heo B.-G, Gorinstein S. Extraction and characterization of some natural plant pigments. *Industrial Crops and Products*, 2012, vol. 40, pp. 129–135.
15. Lozano V.A., Pena A.M., Duran-Meras I. Four-way multivariate calibration using ultra-fast high-performance liquid chromatography with fluorescence excitation–emission detection. Application to the direct analysis of chlorophylls *a* and *b* and pheophytins *a* and *b* in olive oils. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, vol. 125, pp. 121–131.
16. Averina N.G., Polikarpova N.N. Rastitelnye pigmenty v torfe [Plant pigments in peat]. *Izvestiya AN BSSR. Ser. khimich. Nauk*, 1981, no. 1, pp.102–106.
17. Jerkovi? I., M Marijanovi? Z., Gugi? M., Roje M. Chemical Profile of the Organic Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis. *Molecules*, 2011, vol. 16, pp. 7936–7948.
18. Wiyono B., Tachibana S., Tinambunan D. Chemical composition of pine resin, rosin and turpentine oil from west Java. *J. Forest. Res.*, 2006, no. 3, pp. 7–17.
19. Hjulstr?m B., Isaksson S., Hennius A. Organic geochemical evidence for pine tar production in Middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age. *J. Archaeol. Sci.*, 2006, no. 33, pp. 283–294.
20. Efremov E.A., Efremov A.A. Komponentny sostav i fiziko-khimicheskie kharakteristiki efirnogo masla vesenney lapki pikhty sibirskoy [Component composition and physico-chemical characteristics of the essential oil of the spring foot Siberian fir]. *Khimiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 4, pp. 71–75.
21. Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Kuryaeva T.T., Dychko K.A. Izuchenie sostava i antiokislitelnoy aktivnosti produktov vodnoparovoy distillyatsii pikhty sibirskoy (*Abies sibirica Ledeb*) [Study

of the composition and antioxidant activity of the products of water-steam distillation of Siberian fir (*Abies sibirica Ledeb*)]. *Khimiya rastitelnogo syrya*, 2009, no. 4, pp. 83–88.
22. Bower C.L., Rowe J.W. Extractives of jack pine bark: Occurrence of (+)-13-epimanoyl oxide and related labdane diterpenes. *Phytochemistry*, 1967, January, vol. 6, Iss. 1, pp. 151–153.
23. Moldowan J.M., Dahl J.E.P., Huizinga B.J., Fago F.J., Hickey L.J., Peakman T.M., Taylor D.W. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 1994, vol. 265, pp. 768–771.
24. Suresh K.P., Chezhian A., Senthil R.P., Sathiyapriya J. Computational selections of terpenes present in the plant Calotropis gigantea as mosquito larvicide's by blocking the sterol carrying protein, AeSCP-2. *Bangladesh J Pharmacol*, 2012, no. 7, pp. 1–5.
25. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in petroleum systems and Earth History*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. Vol. 2, 1155 p.
26. Ugur A., Sarac N., Duru M.E. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Endemic *Onopordum caricum*. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 2011, no. 8 (3), pp. 594–598.
27. Fabiyi O.A., Atolani O., Adeyemi S.O., Olatunji G.A. Antioxidant and Cytotoxicity of b?-Amyrin acetate fraction from Bridelia ferruginea Leaves. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2012, no. 2, pp. S981-S984.
28. Vompersky S.E., Kovalyov A.G., Glukhova T.V. O metodike otsenki sovremennogo prirosta torfa bolot [On a technique of estimation of contemporary apparent rate of peat accumulation]. *Materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Bolotnye ekosistemy severa Evropy: raznoobrazie, dinamika, uglerodny balans, resursy i okhrana»* [Proc. Int. Symp. Mire Ecosystems in Northern Europe: Diversity, Dynamics, Carbon Balance, Resources and Conservation]. Petrozavodsk, 2006. pp. 48–59.
29. Trytek M., Janik E., Maksymiec W. The spectral and catalytic studies of chlorophylls and pheophytins in mimetic biotransformation of α-pinene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, vol. 223, pp. 14–24.
30. Hsu C.-Y., Chao P.-Y., Hu S.-P. The Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Chlorophylls and Pheophytins. *Food and Nutrition Sciences*, 2013, vol. 4, pp. 1–8.

Received: 30 April 2014.

УДК 669.181.42

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ БАКЧАРСКОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ НА СВОЙСТВА ВОЗДУШНО-СУХИХ И ВОССТАНОВЛЕННЫХ ТОsРФОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Архипов Виктор Сергеевич,
канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии топлива
и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vsa@tpu.ru.

Трифонова Евгения Петровна,
инженер кафедры общей и неорганической химии Института природных
ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: vsa@tpu.ru.

Цель исследования. *Бакчарские бурые железняки требуют обогащения с последующим окускованием для металлургического передела. При этом в качестве связующего может быть использован торф, который залегает в непосредственной близости от рудного поля. В процессе металлизации торф будет являться восстановителем и заменит металлургический кокс. В связи с этим целью работы является изучение влияния измельчения руды на состав и свойства торфорудных материалов.*

Актуальность. *В связи с истощением местной железорудной базы в Горной Шории на металлургические комбинаты Кузбасса завозят половину требующегося объема железной руды. Освоение Бакчарского железорудного месторождения позволит избежать затрат на транспортировку железной руды на металлургические комбинаты Кузбасса и Урала с удаленных горно-обогатительных комбинатов.*

Методы исследования. *Для получения торфорудных материалов использовали бакчарскую руду, добытую гидравлическим методом и измельченную под сито 0,5; 0,25; и 0,1 мм. Руду смешивали с сырым торфом, и формовали цилиндрические образцы, которые затем сушили и подвергали нагреву в электрической печи. Нагревание проводили со скоростью 5 °С в минуту до температур 500...1100 °С с шагом в 100 °С. В связи с пирофорностью свежевосстановленных продуктов их охлаждали в атмосфере азота. Воздушно-сухие и восстановленные образцы испытывали на прочность в барабане и на испытательной машине МИ-РИ-500К. В восстановленных образцах определяли содержание железа общего, двухвалентного и металлического. По результатам анализов рассчитывали степень восстановления и металлизации продуктов восстановления.*

Результаты. *Измельчение руды повышает пластическую прочность сырой торфорудной массы. На стадии спекания при 1100 °С измельчение руды способствует упрочнению восстановленных образцов, содержащих 10 % торфа на сухую торфорудную массу.*

Выводы. *При повышенном содержании торфа в торфорудных материалах измельчение бакчарской руды приводит к некоторому упрочнению восстановленного продукта; при низком содержании торфа (10 %) измельчение руды существенно повышает прочность продукта при 1100 °С. Достигнутая прочность удовлетворяет требованиям к доменной шихте.*

Ключевые слова:
Торф, руда, помол, прочность, восстановление

Введение

Современная годовая потребность в товарной железной руде заводов Кузбасса составляет 10 млн т [1]. Рудники Горной Шории обеспечивают половину этой потребности. Дефицит железорудного сырья металлургические комбинаты восполняют поставками товарной руды с удалённых горно-обогатительных комбинатов [2]: Костомукшского (расстояние 5 тыс. км), Михайловского и Лебединского (4 тыс. км), Качканарского и Высокогорского (2 тыс. км), Коршуновского (1 тыс. км).

Освоение Бакчарского железорудного месторождения Томской области позволит надолго обеспечить потребности металлургических заводов Южного Урала и Западной Сибири [3]. Уже сейчас по данным геологоразведочных работ можно утверждать, что прогнозные ресурсы Бакчарского месторождения в размере 28 млрд т будут в значительной степени перекрыты [4]. Из шести известных типов руд Бакчарского месторождения наиболее распространены плотные и рыхлые гетито-гидрогетитовые разновидности со средним содержанием железа 38...42 % [5]. По своему составу они близки к бурым железнякам Аятского и Лисаковского месторождений. На этой руде работает Лисаковский горно-обогатительный комбинат [6], выпускающий концентрат гравитационно-магнитного обогащения ($Fe_{вал}$=49 %) и концентрат обжиг-магнитного обогащения ($Fe_{вал}$=62 %) для Карагандинского металлургического комбината (Казахстан). Таким образом, исходная бакчарская руда с содержанием общего железа 38...42 % должна быть обогащена до содержания общего железа 49...62 %, если ориентироваться на выплавку чугуна в доменных печах сибирских заводов.

Одним из вариантов переработки Бакчарской железной руды является полная или частичная металлизация концентрата в процессах прямого восстановления с последующим металлургическим переделом в доменных или сталеплавильных печах [7–9]. При этом проблема окускования решается путём формования торфорудных материалов (ТРМ), в которых связующим компонентом и в то же время восстановителем является торф. Ранее проведенные исследования (1960–1970 гг.) показали принципиальную возможность получения ТРМ и их металлизации [10].

В качестве металлургического топлива при металлизации железных руд Бакчарского месторождения может быть использован торф северо-восточных отрогов Васюганского торфяного месторождения, занимающих водоразделы рек Шегарка–Икса–Бакчар–Парбиг (Бакчарское, Иксинское болото).

Первоочередной сырьевой базой для обеспечения торфом потребностей потенциального металлургического производства может служить торфяной массив, занимающий водораздел рек Бакчар–Икса, протянувшийся на 150 км от истоков этих рек до их впадения в р. Чая (Бакчарское болото). О структуре запасов этого торфяного массива можно судить по результатам детальной разведки 1985 г. участка № 5 у с. Кр. Бакчар [11]. Верховой торф, составляющий 24 % от общих запасов участка № 5, представлен фускум, магелланикум и ангустифолиум видами. Преобладающий на участке переходный торф (52 % запасов) представлен осоково-сфагновым, осоковым, древесно-осоковым, сфагновым видами. Среди низинных торфов (18 % запасов) доминируют осоковый, древесно-осоковый и древесные виды. Средняя степень разложения торфа R составляет 22 % при зольности 6,0 %. Преобладают на участке торфа средней и низкой степени разложения. Указанные торфа следует рассматривать как реальное сырье для получения тор-

Таблица 1. *Характеристика торфа месторождения Васюганское*

Table 1. *Characteristic of peat in Vasyuganskoe deposit*

Шифр образца торфа Code of peat sample	Месторождение, пункт отбора Deposit, selection point	Ботанический состав Botanical composition		Тип, вид торфа Class, type of peat
		Растения торфообразователи Plants peat-formers	Содержание, % Content, %	
397-М2	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Водоем» Vasyuganskoe, sec. 5, near selo Kr. Bakchar, poselok «Vodoem»	Сф. Магелланикум/Sph. Magellanikum Сф. Ангустифолиум/Sph. Angustipholium Сф. Балтикум/Sph. Baltikum Пушица/Cotton grass Кустарнички/Low strub	20 25 5 45 5	Верховой пушицево-сфагновый Upper cottongrass-sphagnous R=5...10 % A^d=3,5 %
397-М4	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. «Осока» Vasyuganskoe, sec. 5, near selo Kr. Bakchar, poselok «Osoka»	К. лазиокарпа/K. lasiokarpa Пушица/Cotton grass Шейхцерия/Scheuchzerinф Вахта/Marsh Сф. магелланикум/Sph. Magellanikum Остатки древесины березы/Birch wood residual Сф. ангустифолиум/Sph. Angustipholium	45 10 10 5 20 5 5	Переходный осоково-сфагновый Transient sedgy-sphagnous R=35 % A^d=5,9 %
397-М5	Васюганское, уч. 5 у с. Кр. Бакчар, п. 245 дет. разведки 1985 Vasyuganskoe, sec. 5, near selo Kr. Bakchar, poselok 245 det. razvedki 1985	Сф. Фускум/Sph. Fuksum Вереск, кустарнички/Heather, low strub Кора и древесина сосны/Pine bark and wood	95 3 2	Верховой фускум-торф Upper fuskum-peat R=3...4 % A^d=1,4 %

Примечание: R – степень разложения торфа; A^d – содержание золы на абсолютно-сухую массу торфа; Сф. – сфагнум.

Note: R is the degree of peat decomposition; A^d is ash content per absolutely dry peat mass; Sph.is sphagnum.

Таблица 2. *Прочность воздушно-сухих ТРМ*

Table 2. *Strength of air-dried peat-ore materials (POM)*

Тип и вид торфа в составе ТРМ Class and type of peat in POM	Измельчение руды под сито, мм Peat dispersion for sieve, mm	Прочность на раздавливание Crush strength				Коэффициент истираемости, % при составе торф/руда Wearability ratio % at peat/ore composition	
		Состав торф/руда 10/90 Peat/ore composition10/90		Состав торф/руда 30/70 Peat/ore composition 30/70			
		p	σ	p	σ	10/90	30/70
Переходный осоково-сфагновый (397-М4) Transient sedgy-sphagnous (397-М4)	0,5 0,25 0,1	115 142 129	15 19 17	209 236 230	40 45 43	56 39 39	4,7 6,0 6,7
Верховой пушицево-сфагновый (397-М2) Upper cottongrass-sphagnous (397-М2)	0,5 0,25 0,1	157 172 198	21 21 25	193 180 192	36 32 33	41 30 60	1,2 3,3 3,5
Верховой фускум (397-М5) Upper faksum (397-М5)	0,5 0,25 0,1	132 130 108	16 16 13	132 162 168	18 22 24	57 39 36	8,9 8,8 10,6

Примечание: P – разрушающая нагрузка, кг на образец; σ – прочность на раздавливание, кг/см^2.

Note: P is the fracture load, kilo per sample; σ is the crush strength, kg/cm^2.

форудных материалов из Бакчарской руды. При этом наиболее реально использовать для окускования мелкозернистый концентрат обогащения Бакчарской руды. В связи с этим целью данной работы является изучение влияния измельчения бакчарской железной руды на состав и прочность воздушно-сухих и восстановленных ТРМ.

Методика эксперимента

Для приготовления ТРМ отобраны 3 технологические пробы торфа на участке № 5 Васюганского торфяного месторождения (табл. 1). Из них 2 образца верхового торфа – фускум-торф, пушицево-сфагновый торф, а также переходный осоково-сфагновый торф. В качестве рудной составляющей использовали руду-сыпучку, отобранную с площадки гидронамыва вблизи с. Полынянка Бакчарского района. Руда представляет собой сыпучую массу бурого цвета, состоящую в основном из округлых блестящих оолитов и бобовин гетита ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) и гидрогетита ($3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$). Содержание железа общего в данном образце руды составило 46,3 %.

Для получения ТРМ руду измельчали до трёх значений крупности частиц – под сито 0,5; 0,25 и 0,1 мм. Такие размеры частиц близки к реальной дисперсности рудных концентратов. Сырой торф предварительно подсушивали до влажности 84...91 %. С каждым образцом торфа приготовлены 2 состава ТРМ, содержащие 10 и 30 % торфа в расчете на сухие вещества. С учётом трех значений дисперсности руды всего приготовлено 6 вариантов ТРМ с каждым торфом. ТРМ получали в следующей последовательности: сырую торфомассу выстилали слоем 1...2 см и равномерно распределяли по нему измельченную руду. Для усреднения торфорудной массы ее дважды пропускали через шнековый механизм и затем формовали путем выдавливания в специальной матрице цилиндрические образцы диаметром 34...35 мм. Сырые ТРМ затем сушили в условиях лабораторного помещения до постоянного веса (воздушно-сухое состояние). Во время сушки периодически замеряли размеры и массу формовок для расчета усадки. В сырой торфорудной массе определяли пластическую прочность с помощью конического пластометра.

С воздушно-сухими торфорудными материалами проводились испытания на прочность двумя методами:

- на раздавливание – на лабораторном гидравлическом прессе ПГЛ-5 и на испытательной машине МИРИ-500К. Машина может работать в разных режимах, включая режим сжатия. Механические испытания на описываемой машине осуществляются путем деформирования образца при контролируемой нагрузке. Испытание проводится по программе, заложенной в блоке управления. Результаты испытания выводятся на экран монитора в виде диаграммы и могут сохраняться в электронном виде для дальнейшего использования.
- на истирание – во вращающемся барабане со стальными шарами при скорости вращения 150 об/мин в течение 10 мин. Показатель истираемости определяли как выход мелочи менее 3 мм, в процентах от загрузки.

Результаты испытания представлены в табл. 2.

С полученными ТРМ проведены испытания по их металлизации в режиме нагрева с постоянной скоростью 5 °С/мин. Образцы помещали в реторту из жаропрочной стали ёмкостью 300 мл и нагревали в тигельной электропечи ТЭП-1 до температур 500...1000 °С с интервалом 100 °С. Парогазовые продукты разложения ТРМ выводились через штуцер в крышке реторты в конденсационную аппаратуру (ловушка, водяной конденсатор). По достижении конечной температуры нагрева реторту извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Учитывая пирофорность продуктов восстановления при охлаждении в реторте, поддерживали избыточное давление азота в течение полусуток. Для прогрева ТРМ до температуры 1100 °С использовали высокотемпературную трубчатую печь СУОЛ-0,4412М2-У42. ТРМ помещали в муллиткремнеземистую трубку с заглушенным торцом и отводом парогазовых продуктов через открытый торец. В восстановленных ТРМ определялась механическая прочность на раздавливание (табл. 4, рис. 2–4).

В продуктах восстановления определяли содержание золы (ГОСТ 11306–83), выход летучих (ГОСТ 6382–2001), содержание железа общего (ГОСТ 23581.18–81), железа двухвалентного (ГОСТ 23581.3–79), железа металлического (ГОСТ 26482–90). На основании полученных данных рассчитывали степень восстановления α и степень металлизации φ (табл. 3).

Обсуждение результатов

На этапе подготовки ТРМ выявлено большое влияние состава торфорудной смеси на пластическую прочность. С увеличением содержания руды от 70 до 90 % пластическая прочность возрастает в 2–6 раз. Наиболее сильное возрастание в 5–6 раз отмечено в смесях с пушицево-сфагновым торфом 397-М2. Также существенно возрастает пластическая прочность при добавке мелкодисперсной руды по сравнению с грубодисперсной. Из трех образцов торфа, опробованных в торфорудных смесях, наибольшее значение пластической прочности до 266 кПа отмечено в составе с 90 % руды и верховым пушицево-сфагновым торфом 397-М2.

При высушивании ТРМ теряют большое количество воды и при этом уменьшаются в размерах. Потеря влаги при естественной сушке составляет от 29...39 % при содержании 10 % торфа в смеси, до 56...65 % при содержании торфа 30 %. Соответственно, величина усадки образцов ТРМ изменяется от 17...30 до 33...58 %. Продолжительность сушки составляет 5–6 дней. Основная часть влаги теряется в первые 2–3 дня сушки.

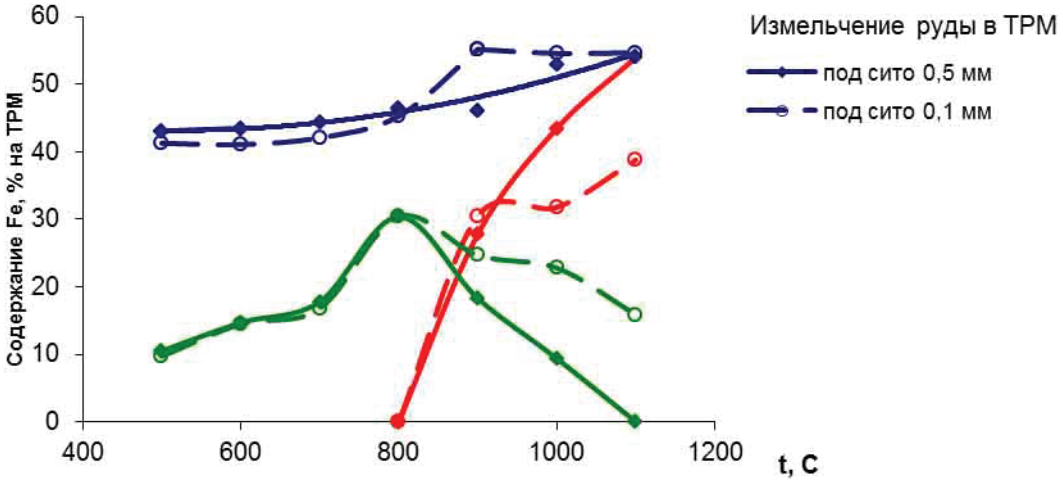


Рис. 1. *Изменение содержания железа общего $Fe_{общ}$ (1,2), железа закисного Fe^{+2} (5,6), железа металлического $Fe_{мет}$ (3,4) в ТРМ при их нагреве (30 % торфа 397-М4)*

Fig. 1. *Crush of total iron content Fe_{total} (1, 2), protoxidic iron Fe^{+2} (5, 6), metallic iron Fe_{met} (3, 4) in POM at heating (30 % peat 397-M4)*

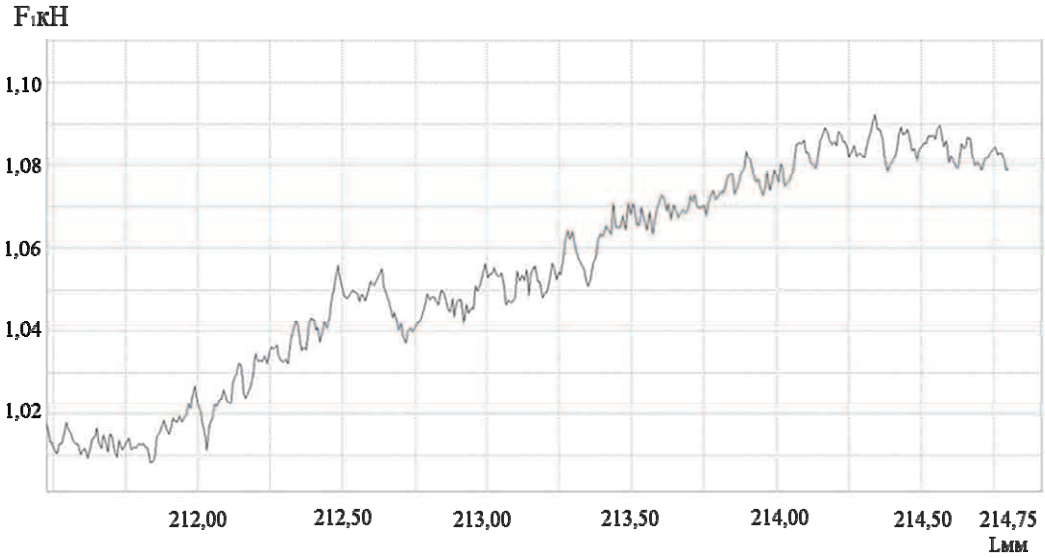


Рис. 2. *Диаграмма разрушения ТРМ при определении прочности на машине МИРИ-500К. Состав ТРМ: 10 % торфа 397-М4, 90 % бакчарской руды, измельченной под сито 0,25 мм; температура восстановления 600 °С; прочность Р=7 кг/образец. F – нагрузка на образец (здесь и на рис. 3, 4); L – движение поршня пресса (здесь и на рис. 3, 4)*

Fig. 2. *Diagram of POM destruction when determining strength on MIRI-500K. POM structure: 10 % of 397-M4 peat, 90 % of bakchar ore, reduced for 0,25 mm sieve; recovery temperature is 600 °C; strength is P=7 kg/sample. F is a load to the sample (here and in Fig. 3, 4); L is press piston (here and in Fig. 3, 4)*

Во время сушки происходит упрочнение ТРМ вследствие структурообразования в торфорудной смеси [12]. Измерение прочности воздушно-сухих ТРМ показало (табл. 2), что наибольшее влияние на нее оказывает соотношение торфа и руды. Показатель прочности на раздавливание σ при содержании торфа 30 % существенно выше, чем в ТРМ с содержанием торфа 10 %. Так, в образцах ТРМ, содержащих 10 % переходного сфагнового торфа, σ=15...19 кг/см^2, что вдвое ниже, чем в образцах с 30 % этого торфа (40...43 кг/см^2). Также существенно возрастает прочность по показателю истираемости (табл. 2). На образование прочного ТРМ влияет также вид торфа. Из 3-х исследованных видов торфа наибольшую прочность обеспечивает переходный осоково-сфагновый и верховой пушицево-сфагновые торф. Гораздо ниже прочность на раздавливание ТРМ с фускум-торфом (σ=13...22 кг/см^2).

Наиболее высокой прочностью на истираемость (1,2...3,5 %) отличаются образцы ТРМ, содержащие 30 % верхового пушицево-сфагнового торфа.

Гораздо ниже прочность на раздавливание ТРМ с фускум-торфом (σ=13...22 кг/см^2). Наиболее высокой прочностью на истираемость (1,2...3,5 %) отличаются образцы ТРМ, содержащие 30 % верхового пушицево-сфагнового торфа.

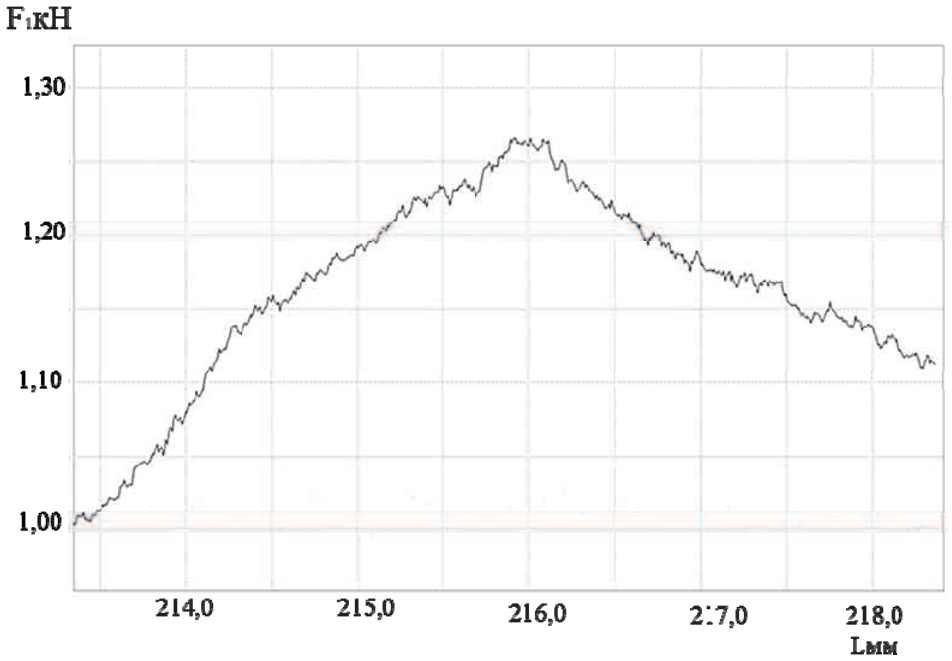


Рис. 3. *Динамика разрушения ТРМ при определении прочности на машине МИРИ-500К. Состав ТРМ: 30 % торфа 397-М4, 70 % бакчарской руды, измельченной под сито 0,25 мм; температура восстановления 700 °С; прочность Р=25 кг/образец*

Fig. 3. *Dynamics of POM destruction when determining strength on MIRI-500K. POM structure: 30 % of 397-M4 peat, 70 % of bakchar ore, reduced for 0,25 mm sieve; recovery temperature is 700 °C; strength is P=25 kg/sample*

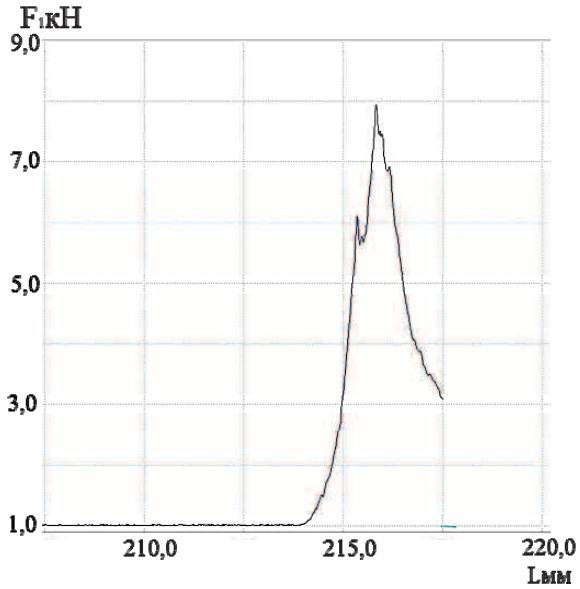


Рис. 4. *Динамика разрушения ТРМ при определении прочности на машине МИРИ-500К. Состав ТРМ: 10 % торфа 397-М4, 90 % бакчарской руды, измельченной под сито 0,25 мм; температура восстановления 1100°С; прочность Р=700 кг/образец*

Fig. 4. *Dynamics of POM destruction when determining strength on MIRI-500K. POM structure: 10 % of 397-M4 peat, 90 % of bakchar ore, reduced for 0,25 mm sieve; recovery temperature is 1100 °C; strength is P=700 kg/sample*

Измельчение руды неоднозначно повлияло на прочность воздушно-сухих ТРМ. В разных составах наблюдалось как увеличение прочности на раздавливание (состав с 30 % фускум-торфа 397-М5, состав с 10 % торфа 397-М2), так и снижение этого показателя (состав с 10 % торфа 397-М5). Прочность на истираемость в образцах разного состава изменяется с ростом дисперсности руды в разном направлении. В ТРМ с 10 % торфа она в основном возрастает, а в ТРМ с 30 % торфа снижается (табл. 2).

При нагреве ТРМ протекают процессы термической деструкции (коксование) торфа и восстановления железной руды [13, 14]. Эти процессы сопровождаются потерей массы в виде летучих веществ торфа и газообразных продуктов восстановления железной руды. Вместе с тем происходит перестройка структуры твёрдого вещества ТРМ, в ходе которой по мере нагрева протекают процессы разрыхления и уплотнения новых углеродных и минеральных фаз. На основании измерения размеров образцов (диаметр и высота) рассчитана их усадка по мере восстановления в интервале температур 500...1100 °С. Уже при температуре нагрева до 500 °С усадка ТРМ с 10 % торфа составляет 2...10 %. При нагреве до 1100 °С она доходит до 50...60 %. Параллельно снижается масса образцов в среднем на 16...20 % при нагреве до 500 °С и на 25...30 % при нагреве до 1100 °С. В ТРМ с 30 % торфа усадка и потеря массы при нагреве до 500 °С в среднем составляет 30 %, а при более высоких температурах эти величины в ТРМ с 10 % торфа

и с 30 % сближаются. Следует отметить, что потеря массы и усадка неравномерно увеличиваются с ростом температуры нагрева. Наибольшие изменения происходят в интервале 800...900 °С, что явно связано с процессом восстановления железной руды.

Результаты анализа восстановленных ТРМ на содержание $Fe_{общ}$, Fe^{+2} и $Fe_{мет.}$ позволяют представить кинетику превращения окислов железа и связать ее с наблюдаемыми изменениями в структуре ТРМ – усадкой, убылью массы и прочностью.

В изученном интервале температур 500...1100 °С содержание $Fe_{общ}$ постоянно возрастает при нагревании за счет потери летучих веществ торфа и газообразных продуктов восстановления окислов железа. В составе с 10 % торфа содержание железа общего изменяется в интервале 46...60 %, в составе с 30 % торфа – 40...60 %.

Более динамично изменяется содержание двухвалентного железа Fe^{+2}. В исходной руде содержание Fe^{+2} незначительно. Поэтому принимаем, что все железо Fe^{+2} в восстановленных ТРМ появляется при восстановлении исходного оксида Fe_2O_3, входящего в состав гидрогетита. Из полученных данных видно, что содержание Fe^{+2} в восстановленных ТРМ меняется сложным образом, причем решающую роль в динамике изменения Fe^{+2} играет соотношения торф/руда. При содержании торфа 10 % повышение температуры нагрева ТРМ приводит к накоплению Fe^{+2} от 5...8 % при 500 °С до 48...55 % при 900 °С. При дальнейшем нагреве до 1100 °С содержание Fe^{+2} изменяется мало или несколько снижается. Таким образом, при этом соотношении торф/руда процесс восстановления завершается, в основном превращением $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$.

Металлическое железо появляется в интервале 800...900 °С и к 1100 °С, его содержание доходит до 10...15 %. Интервал температур 800...900 °С отличается наиболее высокой скоростью накопления Fe^{+2} и ростом степени восстановления в среднем от 16 до 35...45 %.

Таблица 3. *Изменение степени восстановления и металлизации ТРМ при нагреве в зависимости от состава торф/руда (% масс.) и измельчения руды*

Table 3. *Change in rate of POM recovery and metallization when being heated depending on peat/ore composition (% wt.) and ore reduction*

Температура нагрева, °С Heating temperature, °С	Переходный осоково-сфагновый торф (397-М4) в составе ТРМ Transient sedgy-sphagnous peat (397-M4) in POM structure				Верховой пушицево-сфагновый торф (397-М2) в составе ТРМ Upper cotton grass-sphagnous peat (397-M2) in POM structure				Верховой фускум-торф (397-М5) в составе ТРМ Upper fuskum peat (397-M5) in POM structure			
	10/90		30/70		10/90		30/70		10/90		30/70	
	α	φ	α	φ	α	φ	α	φ	α	φ	α	φ
Измельчение руды под сито 0,5 мм/Ore reduction for 0,5 mm sieve												
500	4,4	–	7,7	–	4,1	–	7,3	–	10,4	–	12,0	–
600	7,7	–	11,0	–	13,4	–	8,6	–	11,2	–	15,6	–
700	15,2	–	13,1	–	14,9	–	14,9	–	11,7	–	17,7	–
800	16,5	–	21,3	–	19,6	–	19,3	–	18,0	–	21,2	–
900	40,7	12,1	73,2	60,3	34,2	2,5	92,9	89,5	44,7	18,0	82,1	73,5
1000	43,6	16,4	88,0	82,2	36,2	5,4	93,6	90,6	51,9	28,7	90,6	86,0
1100	51,0	27,4	100,0	100,0	33,7	1,7	99,9	99,8	57,0	36,2	98,6	97,9
Измельчение руды под сито 0,25 мм/Ore reduction for 0,25 mm sieve												
500	5,3	–	10,4	–	6,6	–	6,8	–	4,2	–	10,1	–
600	9,8	–	13,0	–	5,6	–	8,8	–	4,4	–	13,1	–
700	12,8	–	14,1	–	12,5	–	14,0	–	11,0	–	14,6	–
800	18,9	–	22,9	–	16,0	–	17,3	–	15,5	–	16,9	–
900	45,7	19,5	80,3	70,8	33,7	1,7	96,2	94,4	41,0	12,6	75,5	63,6
1000	47,1	21,6	94,4	91,7	36,3	5,6	98,4	97,7	46,7	20,9	88,2	82,5
1100	45,2	18,8	89,3	84,1	36,8	6,3	95,2	92,9	54,5	32,5	97,8	96,8
Измельчение руды под сито 0,1 мм/Ore reduction for 0,1 mm sieve												
500	4,9	–	7,6	–	3,8	–	7,0	–	6,0	–	11,9	–
600	8,4	–	11,5	–	4,6	–	8,2	–	4,4	–	12,3	–
700	12,1	–	13,0	–	11,7	–	10,1	–	12,7	–	14,9	–
800	17,5	–	21,8	–	14,9	–	13,1	–	15,5	–	17,4	–
900	44,5	17,7	69,8	55,2	33,4	1,3	67,9	52,4	38,9	9,4	66,7	50,6
1000	54,6	32,6	71,8	58,2	37,6	7,4	84,6	77,2	45,6	19,3	75,0	62,9
1100	44,1	17,2	80,4	70,9	44,7	18,0	89,5	84,4	54,1	31,9	94,6	92,0

α – степень восстановления, %; φ – степень металлизации, %.

Note: α is the recovery degree, %; φ is the metallization degree, %.

Таблица 4. *Прочность на раздавливание восстановленных торфорудных материалов с разным составом торф/руда (% масс.)*

Таблица 4. *Прочность на раздавливание восстановленных торфорудных материалов с разным составом торф/руда (% масс.)*

Температура нагрева, °С Heating temperature, °С	Переходный осоково-сфагновый торф (397-М4) в составе ТРМ Transient sedgy-sphagnous peat (397-M4) in POM structure				Верховой пушицево-сфагновый торф (397-М2) в составе ТРМ Upper cotton grass-sphagnous peat (397-M2) in POM structure				Верховой фускум-торф (397-М5) в составе ТРМ Upper fuskum peat (397-M5) in POM structure			
	10/90		30/70		10/90		30/70		10/90		30/70	
	P	σ	P	σ	P	σ	P	σ	P	σ	P	σ
Измельчение руды под сито 0,5 мм/Ore reduction for 0,5 mm sieve												
500	5,5	0,79	20,3	4,6	52	5,7	31	3,4	11	1,1	20	1,8
600	6,0	0,85	27	6,5	48	5,3	36	3,9	6,6	0,6	19	1,8
700	4,6	0,67	22	5,3	40	4,4	26	2,8	6,2	0,6	16	1,4
800	3,2	0,46	16	4,0	30	3,3	27	3,0	0,8	0,1	11	1,1
900	менее 0,2	менее 0,1	10	2,8	15	1,6	29	3,2	менее 0,2	менее 0,1	13	1,2
1000	менее 0,2	менее 0,1	5	1,4	менее 0,2	менее 0,1	32	3,5	менее 0,2	менее 0,1	12	1,1
1100	115	27,5	2	1,0	317	35	3	0,3	9,7	2,5	менее 0,2	менее 0,1
Измельчение руды под сито 0,25 мм/Ore reduction for 0,25 mm sieve												
500	31	4,4	31	7,1	55	6,1	26	2,8	12	0,8	29	5,0
600	10	1,4	27	6,3	53	5,9	26	2,9	7,8	0,6	27	4,1
700	12	1,6	27	6,5	25	2,7	27	2,9	2,8	0,2	27	3,8
800	23	3,2	24	6,3	37	3,9	30	3,3	3,0	0,2	14	2,1
900	1,8	0,5	13	3,2	28	3,1	24	2,7	0,7	0,1	13	2,4
1000	?1	0,4	4,5	1,2	30	3,3	29	3,1	менее 0,2	менее 0,1	11	2,2
1100	740	250	2,3	1,2	850	94	2	0,3	167	46	менее 0,2	менее 0,1
Измельчение руды под сито 0,1 мм/Ore reduction for 0,1 mm sieve												
500	21	2,9	36	7,9	38	4,2	34	3,8	11	0,7	26	4,1
600	19	2,5	41	9,1	38	4,2	32	3,6	9,5	0,7	34	5,3
700	14	2,0	33	7,2	32	3,6	39	4,3	4,6	0,3	31	4,6
800	12	1,7	31	6,8	33	3,6	40	4,5	2,2	0,2	17	2,6
900	6,4	1,0	12	3,1	36	4,0	28	3,1	6,3	0,5	15	2,8
1000	28	4,8	5,5	2,3	38	4,2	22	2,4	17	1,8	12	2,4
1100	457	155	4,5	2,2	900	100	2,7	0,3	265	69	менее 0,2	менее 0,1

Примечание: P – разрушающая нагрузка, кг на образец; σ – прочность на раздавливание, кг/см².

Note: P is the fracture load, kilo per sample; σ is the crush strength, kg/cm².

При соотношении торф/руда 30/70 динамика восстановления качественно меняется. Содержание Fe^{+2} возрастает при нагреве до 800 °С и затем резко снижается до нескольких процентов (рис. 1). В то же время при 800 °С начинается интенсивная металлизация и к 1100 °С железо в основном переходит в металлическую фазу. Степень восстановления достигает 90...100 %. При соотношении торф/руда 30/70 хорошо выражено влияние измельчения руды на скорость последних этапов восстановления (металлизация). Чем выше степень измельчения руды, тем ниже скорость металлизации и, соответственно, степень восстановления. Наиболее ярко этот эффект выражен в составе с 30 % осоково-сфагнового торфа (397-М4). При увеличении помола руды от крупного (<0,5 мм) до среднего (<0,25 мм) и тонкого (<0,1 мм) степень восстановления α при 1100 °С составила для этого состава 100, 89 и 80 % (табл. 3). Эти результаты не согласуются с известными данными других авторов [15, 16], в которых показано, что скорость восстановления возрастает при измельчении железорудных материалов. Возможно, причиной такого несоответствия является повышенная плотность ТРМ вследствие спекания мелкодисперсных частиц минеральной фазы.

Протекающие при нагревании ТРМ процессы коксования торфа и восстановления железной руды радикально изменяют структуру и прочность ТРМ. Коксование приводит к деструкции вещества торфа и понижению прочности исходного воздушно-сухого ТРМ. В процессе восстановления железной руды происходит смена оксидов железа [17–19]:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe.$$

При этом частицы со структурой оолитов уменьшаются в объеме, уплотняются и на последних стадиях (FeO, Fe) приобретают пластичность и спекаемость [20]. Наложение этих превращений торфяного и железорудного материала обусловило сложный характер изменения прочности ТРМ при их нагреве. Из полученных результатов по определению прочности восстановленных ТРМ на раздавливание видно, что эта характеристика изменяется в широком диапазоне – от менее чем 1 кг до 900 кг на образец (табл. 4). Прочность образцов обусловлена температурой нагрева и обычно она быстро падает при нагревании. Кроме того, суще-

ственное влияние оказывает состав ТРМ (вид торфа и его содержание) и дисперсность руды. Влияние температуры нагрева на прочность ТРМ можно рассмотреть на примере ТРМ, содержащего 10 % переходного осоково-сфагнового торфа и 90 % руды крупностью менее 0,5 мм. При нагреве до 500 °С исходная прочность воздушно-сухого ТРМ Р=115 кг/обр. падает до Р=5,5 кг/обр. (табл. 4, рис. 2). При дальнейшем нагреве до 800 °С она слабо изменяется. Резкое снижение прочности происходит в интервале 800...1000 °С, что связано с интенсивным восстановлением в этом интервале температур. Образцы при температуре 900...1000 °С становятся рыхлыми (Р<0,2 кг/обр.) и рассыпаются при извлечении из реторты. Дальнейший нагрев до 1100 °С приводит к упрочнению ТРМ вследствие спекания фазы вюстита (FeO). При этом достигается прочность Р=115 кг/обр. Повышение содержания торфа до 30 % приводит к умеренному упрочнению восстановленных ТРМ в диапазоне температур 500...1000 °С (рис. 3). В то же время этап спекания при 1100 °С отсутствует вследствие низкого содержания вюстита, перешедшего в металлическое железо. Измельчение руды приводит к существенному упрочнению восстановленных ТРМ во всем интервале температур, и особенно на стадии спекания при 1000...1100 °С. Так, для состава с 10 % переходного осоково-сфагнового торфа прочность спеченных образцов составила 740 и 457 кг/обр. при измельчении руды соответственно под сито 0,25 и 0,1 мм (табл. 4, рис. 4).

Аналогичные закономерности проявляются в составах ТРМ с верховым пушицево-сфагновым и фускум-торфом. Из трех исследованных образцов торфа в составе ТРМ наиболее прочная структура образуется при восстановлении ТРМ на основе верхового пушицево-сфагнового торфа. На стадии спекания образцов с 10 % этого торфа достигнута прочность 900 кг/обр. при крупности руды менее 0,1 мм. Это максимальная величина прочности среди всех изученных вариантов (табл. 4). Наименьшей прочностью отличаются восстановленные ТРМ, полученные на основе фускум-торфа. Образцы, содержащие 10 % фускум-торфа, лишь при 500 °С сохраняют прочность 11–12 кг/обр., которая при дальнейшем нагреве падает вплоть до минимума (менее 0,2 кг/обр.) при 900...1000 °С. На стадии спекания образцы этого состава упрочняются до значений 9,7 кг/обр. при измельчении руды под сито 0,5 мм. При более тонком помоле руды под сито 0,25 и 0,1 мм прочность восстановленных образцов этого состава на стадии спекания достигает соответственно р=167 и 265 кг/обр. (табл. 4). Более прочную структуру образуют составы, содержащие 30 % фускум-торфа, но при нагреве их прочность падает вплоть до минимальной при 1100 °С.

Заключение

Влияние измельчения бакчарской железной руды на свойства торфорудных материалов изучено на трёх образцах торфа при двух составах торф/руда и при трех дисперсностях руды – менее 0,5, менее 0,25 и менее 0,1 мм. Установлено, что измельчение руды оказывает влияние как на стадии подготовки ТРМ, так и при их восстановлении в режиме линейного нагрева до температур 500...1100 °С. При получении ТРМ (90 % руды на сухие вещества) измельчение руды повышает пластическую прочность сырой торфорудной массы вдвое в составе с верховым пушицево-сфагновым торфом. В других вариантах этот эффект также выражен, но в меньшей степени.

Прочность воздушно-сухих ТРМ наиболее высока в составах с 30 % переходного осоково-сфагнового торфа; при измельчении руды под сито 0,25 мм она составила 236 кг/образец.

Измельчение руды неоднозначно влияет на прочность разных составов ТРМ, что позволяет регулировать ее, варьируя степенью измельчения руды и составом ТРМ.

При нагревании ТРМ изменяется структура и состав образцов вследствие деструкции торфа и восстановления оксидных фаз руды. По ходу нагрева возрастает содержание $Fe_{общ.}$ от 40 % при 500 °С до 60 % при 1100 °С. Содержание Fe^{+2} изменяется с максимумом при 800...900 °С (рис 1). Металлическое железо появляется при 800 °С, и затем его доля непрерывно возрастает при нагреве до 1100 °С. Наиболее полно металлизация протекает в составе с 30 % торфа. В составе с 10 % торфа степень восстановления не превышает 45 % (табл. 3). Установлено, что измельчение руды снижает скорость восстановления в составах с высоким содержанием торфа (30 %) на этапе металлизации, т. е. при температуре выше 800 °С.

Прочность ТРМ при нагревании, в основном, падает, но при низком содержании торфа (10 %) при высокой температуре 1100 °С происходит спекание образцов с резким возрастании прочности до 900 кг/образец. Как показали анализы, это связано с высоким содержанием вюстита FeO в восстановленном ТРМ. Наибольшей прочностью при восстановлении отличаются образцы из верхового пушицево-сфагнового торфа 397-М2. Измельчение руды заметно повышает прочность восстановленных ТРМ. Так, образцы на основе фускум торфа (10 %) при измельчении руды под сито 0,5; 0,25 и 0,1 мм на стадии спекания упрочняются до величины Р=9,7, 167 и 265 кг/обр. соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов П.А., Фрейдин А.М. О развитии рудной базы металлургического комплекса Западной Сибири // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 4. – С.133–143.
2. Железорудная база России / Л.К. Антоненко, Г.И. Архипов, Г.И. Бергман и др. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 842 с.
3. Перспективы освоения Бакчарского железорудного месторождения, Томская область / А.К. Мазуров, Г.Ю. Боярко, В.Г. Емешев, А.В. Комаров // Руды и металлы. – 2006. – № 2. – С. 64–70.
4. Гринев О.М. Освоение железорудных гигантов среднего Приобья – начало планомерного промышленного перерождения Томской области и Западной Сибири // Минерально-сырьевая база Сибири: история становления и перспективы: Матер. научно-практ. конф. Т. 1 Полезные ископаемые. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – С. 215–223.
5. Литогеохимическая характеристика основных типов железных руд Бакчарского месторождения / О.М. Гринев, Е.А. Григорьева, Е.А. Булаева, Е.П. Тюменцева // Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых: Матер. Междунар. конф. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 190–196.
6. Сырье для черной металлургии. Справочник / М.Г. Ладыгичев, В.М. Чижикова, В.И. Лобанов и др. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 1. – 896 с.
7. Ковалёв Д.А., Ванюкова Н.Д., Ванюкова А.А. Исследование металлургических свойств самовосстанавливающихся окатышей // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 4. – С. 7–9.
8. Kumabara Masatashi. The mode of simultaneous processing for metalling iron and carbonisation coal // Curr. Adv. Mater. And Prozess. – 1989. – V. 2. – № 1. – P. 120–xxx.
9. W.-K. Lu, Frank Huang D. The Evolution of Iron making Process Based on Coal-Containing Iron Ore Agglomerates // ISIJ International. – 2001. – V. 41. – № 8. – P. 807–812.
10. Смольянинов С.И. Комплексное использование торфа в химико-металлургическом процессе на базе бакчарских руд // Итоги исследований по химии за 50 лет 1917–1967 гг.: Труды межвузовской научной конф. – Томск: Изд-во ТГУ, 1968. – С. 90–98.
11. Торфяные ресурсы Томской области и их использование / Л.И. Инишева, В.С. Архипов, С.Г. Маслов, Л.С. Михантьева. – Новосибирск: Изд-во, 1995. – 88 с.
12. Смольянинов С.И., Криницын Г.Г., Сенченко А.И. О роли химического взаимодействия между гумусовой частью торфомассы и окислами железа в процессе получения топливо-плавильных материалов // Известия ТПИ. – 1977. – Т. 214. – С. 16–18.
13. Определение кинетических параметров процесса термического разложения торфа по дериватографическим данным / С.И. Смольянинов, В.И. Лозбин, В.М. Икрин, Я.А. Белихмаер // Химия твёрдого топлива. – 1973. – № 4. – С. 50–56.
14. Особенности термического разложения торфа по дериватографическим данным / С.И. Смольянинов, В.И. Лозбин, В.М. Икрин, Я.А. Белихмаер // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 274. – С. 56–60.
15. Архипов В.С., Подальщук Т.С. Влияние дисперсности окислов железа на кинетику восстановления древесным углем // Сборник «Минеральное сырье и нефтехимия». – Томск: Кемеровский полиграфкомбинат, 1979. – С. 133–137.
16. Кудрявцев В.С., Пчёлкин А.С. Металлизованные окатыши. – М.: Металлургия, 1974. – 120 с.
17. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – М.: Академкнига, 2007. – 464 с.
18. Basu Projjal, Sarcas S.B., Ray H.S. Isothermal reduction of coal mixed iron oxide pellets // Irons. Indian Inst. Met. – 1989. – V. 42. – № 2. – P. 165–172.
19. Nakano Masanori, Naito Masaaki, Higuchi Kenichi. Non-spherical Carbon Composite Agglomerates: Lab-scale Manufacture and Quality Assessment // ISIJ International. – 2004. – V. 44. – № 12. – P. 2079–2085
20. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья. – М.: МИСИС, 2004. – 424 с.

Поступила 07.04.2014 г.

UDC 669.181.42

THE INFLUENCE OF GRINDING BAKCHAR IRON ORE ON THE PROPERTIES OF AIR-DRIED AND RECOVERED PEAT-ORE COMPOSITIONS

Victor S. Arkhipov,
Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: vsa@tpu.ru

Evgeniya P. Triphonova,
Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: vsa@tpu.ru

The aim of the study. *Bakchar iron, brown iron ores require enrichment and subsequent sintering for metallurgical processing. The peat which lies in the immediate vicinity to the ore field can serve as a binder. In metallization the peat will be the restorer and it will replace metallurgical coke. In this regard, the aim of the research is to study ore reduction effect on composition and properties of peat materials.*

The relevance. *Owing to depletion of local iron ore base in Mountain Shoria a half the required volume of iron ore is delivered to metallurgical complexes of Kuzbass. The development of Bakchar iron ore deposits allows avoiding the costs of transporting iron ore to the steel mills of the Kuznetsk basin and the Urals from the remote mining and processing plants.*

Methods of the research. *To obtain peat materials the authors have used Bakchar iron ore mined by hydraulic method and crushed for 0,5; 0,25 and 0,1 mm sieve. The ore was mixed with damp peat and cylindrical samples were molded. The latter were then dried and heated in an electric furnace at a speed of 5 °C per minute to 500...1100 °C in increments of 100 °C. Owing to pyrophorosity of newly restored products they were cooled in nitrogen atmosphere. Air-dried and recovered samples were tested to the limit in a drum and on the test machine MIRI-500K. In the recovered samples the authors determined the content of total, ferrous and metal iron. Test results were used to calculate the degree of recovery and plating of recovery products.*

Results. *Ore grinding increases plastic strength of raw corporates mass. At the stage of sintering at 1100 °C ore grinding contributes to hardening of the reduced samples containing 10 % of peat to dry peat-ore mass.*

The conclusion. *Grinding Bakchar iron ore results in some strengthening of the recovered product at high-peat thorough materials; if there is a low content of peat (10 %) ore grinding increases significantly the strength of the product at 1100 °C. The strength achieved meets the requirements of the blast furnace charging.*

Key words:
Peat, ore, grinding, durability, reduction.

REFERENCES

1. Fillipov P.A., Freydin A.M. O razvitii rudnoy basy metallurgicheskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [On the development of ore base at metallurgical complex of Western Siberia]. *Fiziko-technicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2012, no. 4, pp. 171–176.
2. Antonenko S.L., Arkhipov G.I., Bergman G.I. *Zhelesorudnaya baza Rossii* [Iron ore base of Russia]. Moscow, Geoinformmark Publ., 1998. 842 p.
3. Mazurov A.K., Boyarko G.I., Emeshev V.G., Komarov A.V. Perspektivy osvoeniya Bakcharskogo zhelezorudnogo mestorozhdeniya, Tomskaya oblast [Prospects of exploring iron ore Bakcharskoe deposit, Tomsk region]. *Rudy i metally*, 2006, no. 2, pp. 64–70.
4. Grinyov O.M., Osvoenie zhelezorudnykh gigantov srednego Priobya – nachalo planomernogo promyshlennogo pererozhdeniya Tomskoy oblasti i Zapadnoy Sibiri [Development of iron ore giants in middle Ob – beginning of planned industrial rebirth of Tomsk region and Western Siberia]. *Mineralno-syryevaya baza Sibiri: istoriya stanovleniya i perspectivy: Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Mineral-reserve base of Siberia: history of establishment and prospects. Materials of research conference]. Tomsk, 2008. Vol. 1, pp. 215–223.
5. Grinyov O.M., Grigorieva E.A., Bulaeva E.A., Tyumentsieva E.P. Litogeokhimicheskaya kharacteristika osnovnykh tipov zheleznykh rud Bakcharskogo mestorozhdeniya [Lithogeochemical characteristic of the main types of iron ore of Bakcharskoe deposit]. *Sovremennye problemy geologii i razvedki polesnykh iskopaemykh: Materialy mezhdunarodnoy konferentsii* [Current problems of geology and minerals exploration. Proc. International conference]. Tomsk, TPU, 2010. pp.190–196.
6. Lodygichev M.G., Chizhikova V.M., Lobanov V.I. *Syrye dlya chernoy metallurgii. Spravochnik* [Raw materials for steel industry. Reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001. Vol. 1, 896 p.
7. Kovalev D.A., Vanyukov N.D., Vanyukova A.A. Issledovanie metallurgicheskikh svoystv samovostanavlivayushchikhsya okatyshey [Study of metallurgical properties of self-healing pellets]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*, 2013, no. 4, pp. 7–9.
8. Kumabara Masatachi. The mode of simultaneous processing for metalling iron and carbonization coal. *Curr. Adv. Mater. and Process*, 1989, vol. 2, no. 1, pp. 120–xxx.
9. W.-K. Lu, Frank Huang D. The Evolution of Iron making Process Based on Coal Containing Iron Ore Agglomerates. *ISIJ International*, 2001, vol. 41, no. 8, p. 807–812.
10. Smolyaninov S.I. Kompleksnoe ispolzovanie torfa v khimiko-metallurgicheskom protsesse na baze bakcharskikh rud [Integrated use of peat in chemical and metallurgical process based on Bakchar ores]. *Itogi issledovaniy po khimii za 50 let 1917–1967gg: Trudy mezhvuzowskoy nauchnoy konferentsii* [Results of researches in chemistry for fifty years 1917–1967. Proc. of student scientific conference]. Tomsk, TSU Press, 1968, pp. 90–98.
11. Inisheva L.I., Arkhipov V.S., Maslov S.G., Michantyeva L.S. *Torfyanye resursy Tomskoy oblasti i ikh ispolzovanie* [Peat resources in Tomsk Region and their use]. Noovosibirsk, Изд-во, 1995. 88 p.
12. Smolyaninov S.I., Krinitsyn G.G., Senchenko A.I. O roli khimicheskogo vzaimodeystviya mezhdu gumusowoy chastyu torfomassy i okislami zheleza v protsesse polucheniya toplivo-plavilnykh materialov [On the role of chemical interactions between humic part of peat mass and iron oxides while preparing fuel-melting materials]. *Isvestiya TPI*, 1977, no. 214, pp. 16–18.
13. Smolyaninov S.I., Lozbin V.I., Ikrin V.M., Belikhmaer Ya.A. Opredelenie kineticheskikh prametrov protsessa termicheskogo raslozheniya torfa po derivatograficheskim dannym [Determination of kinetic parameters of peat thermal decomposition by derivatographic data]. *Khimia twerdogo topliva*, 1973, no. 4, pp. 50–56.
14. Smolyaninov S.I., Lozbin V.I., Ikrin V.M., Belikhmaer Ya.A. Osobennosti termicheskogo raslozheniya trfa po derivatograficheskim dannym [Features of peat thermal decomposition by derivatographic data]. *Isvestiya TPI*, vol. 274, pp. 56–60
15. Arkhipov V.S., Podalshchuk T.S. Vliyanie dispersnosti zheleza na kinetiku vosstanovleniya drevesnym uglem [Influence of iron oxide dispersion on recovery kinetics by charcoal]. *Mineralnoe syrye i neftekhimiya*, Tomsk, Kemerovsky poligrafcombinat, 1979. pp. 133–137.
16. Kudryavtsev V.S., Pchyolkin A.S. *Metallizovannye okatyshi* [Metallic pellets]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974, 120p.
17. Yusfin Y.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zhelesa* [Iron metallurgy]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007, 464 P.
18. Basu Projjal, Sarkas S.B., Ray H.S. Isothermal reduction of coal mixed iron oxide pellets. *Irons. Indian Inst. Met*, 1989, vol. 42, no. 2, pp. 165–172.
19. Nakano Masanori, Naito Masaaki, Higuchi Kenichi. Non-spherical Carbon Composite Agglomerates: Lab-scale Manufacture and Quality Assessment. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, no.12, pp. 2079–2085.
20. Malysheva T.Ya., Dolitskaya O.A. *Petrografia i mineralogiya zhelesorudnogo syrya* [Petrography and mineralogy of iron ore]. Moscow, MISIS Press, 2004. 424 p.

Received: 07 April 2014.

УДК 665.753.4

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ В ПРОЦЕССЕ АТМОСФЕРНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Бабкин Виктор Александрович,
начальник установки утилизации сероводородсодержащего газа
и производства гранулированной серы ОАО «АНПЗ ВНК»,
Россия, 662110, Красноярский край, Большеулуйский район, промзона.
E-mail: BabkinVA@anpz.rosneft.ru

Бурюкин Фёдор Анатольевич,
канд. хим. наук, доцент каф. химии и технологии природных
энергоносителей и углеродных материалов ФГАОУ ВПО «Сибирский
федеральный университет», Институт нефти и газа, Россия, 660041,
г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: FBuryukin@sfu-kras.ru

Киселёва Алёна Сергеевна,
магистрант каф. химии и технологии природных энергоносителей
и углеродных материалов ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», Институт нефти и газа,
Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: inig@oil-sfu.ru

Григорьев Александр Валерьевич,
магистрант каф. химии и технологии природных энергоносителей
и углеродных материалов ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», Институт нефти и газа,
Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79. E-mail: inig@oil-sfu.ru

Косицына Светлана Сергеевна,
аспирант каф. химии и технологии природных энергоносителей
и углеродных материалов ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», Институт нефти и газа, Россия, 660041, г. Красноярск,
пр. Свободный, 79. E-mail: kositcyna_ss@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью снижения затрат энергии и ресурсов. Обострение этой проблемы неразрывно связано с постоянным увеличением стоимости энергоносителей: природного газа, электроэнергии и т. д. Создание правовых, экономических и организационных основ стимулирования энергосбережения и повышения энергетической эффективности основывается на Федеральном законе Российской Федерации от 23 ноября 2009 г. № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».
Цель исследования: *разработка комплекса технических мероприятий по увеличению энергоэффективности установки атмосферной перегонки нефти ОАО «АНПЗ ВНК», позволяющего увеличить температуру сырья колонны предварительного отбензинивания нефти при одновременном уменьшении расхода технологического топлива в печи и снижении расхода электроэнергии в аппаратах воздушного охлаждения.*
Методы исследования: *выполнен анализ технологических потоков блока атмосферной перегонки нефти. Выявлено, что мазут и дизельная фракция обладают резервом по рекуперации тепла, который не используется для нагрева сырьевых потоков установки. Произведен анализ эффективности и подбор современного теплообменного оборудования, выполнен его тепловой расчет. В работе определены технико-экономические показатели проекта реконструкции установки атмосферной перегонки нефти.*
Результаты: *разработан вариант трехпоточной технологической схемы нагрева нефти с заменой кожухотрубного теплообменного оборудования на аппараты спирального типа для более полной рекуперации тепла горячих продуктовых потоков, выводимых с атмосферной колонны и отпарной колонны комбинированной установки перегонки нефти. На основании тепловых и технико-экономических расчетов доказано, что предлагаемая схема способствует сокращению потребления электроэнергии аппаратами воздушного охлаждения за счёт снижения температур поступающих технологических потоков.*

Ключевые слова:
Энергоэффективность, энергоемкость, атмосферная перегонка нефти, модернизация, спиральный теплообменник.

Введение

В настоящее время вопрос повышения энергоэффективности и рационального использования ресурсов в условиях промышленного производства признан одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Энергосбережение – реализация организационных, правовых, технических, технологических, экономических и иных мер, направленных на уменьшение объема используемых энерге-

тических ресурсов при сохранении соответствующего полезного эффекта от их использования (в том числе объема произведенной продукции, выполненных работ, оказанных услуг). По некоторым данным, энергоемкость экономики России в 3 раза выше энергоемкости мировой экономики, в 7 раз больше, чем в Японии, в 4,5 раза больше, чем в США. В то же время именно промышленные предприятия потребляют около 40–45 % топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), вырабатываемых в России, что во многом определяет потенциал для их экономики в масштабах страны [1, 2].

В современных условиях экономический успех предприятия, рентабельность и конкурентоспособность зависит от того, насколько эффективно реализуется цепочка энергоемкость → энергоэффективность → техническое развитие → модернизация предприятия [2, 3].

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), в производственную задачу которых входит обеспечение углеводородным топливом различных сфер экономики, являются потребителями значительного количества топливно-энергетических ресурсов для собственных нужд. В типичных процессах нефтепереработки сырьевые потоки подогреваются, как правило, для осуществления физического разделения (ректификация) либо для реализации эндотермических реакций (например, каталитического риформинга). Несмотря на то, что для подогрева сырья установок широко используется теплообмен между потоками, как правило, требуется дополнительное тепло [4].

В частности, наиболее затратными, с точки зрения использования энергии в виде топлива, пара или электрической энергии, процессами на НПЗ являются:

- нагрев сырой нефти или сырья для технологических установок;
- получение пара для механического привода турбин для питания основных компрессоров и некоторых крупных насосов, процессов нагревания и питания пароструйных вакуумных эжекторов;
- нагрев ребойлеров и др. [4].

Актуальность внедрения системы ресурсосбережения и энергоэффективности на предприятиях нефтепереработки подтверждается тем, что в настоящее время на многих предприятиях данной отрасли, отнесенных к категории стратегических для экономики России, вводятся стандарты в области энергосбережения и пр. [5–8].

Регулирование энергопотребления должно стать неотъемлемой частью управления технологическим процессом и заводом в целом для достижения оптимального уровня энергопотребления при выполнении поставленных задач по объемам выпускаемых нефтепродуктов. На основе долговременного подхода к внедрению средств повышения энергоэффективности, предусматривающего использование комплексных мероприятий и новейших программных продуктов для оптимизации технологического процесса переработки нефти, компании получают возможность контролировать и существенно снижать энергозатраты. Эффективная экономия во всех подразделениях нефтеперабатывающего предприятия положительно повлияет на общую рентабельность завода [9].

В целом рациональное использование ресурсов и энергии в процессах переработки нефти во многом определяется эффективностью работы технологического оборудования завода. Например, около 36 % энергии, поступающей на завод, уходит с охлаждающей водой или воздухом, до 16 % вместе с дымовыми газами технологических печей выделяется в атмосферу, 12–14 % энергии рассеивается в окружающую среду в виде тепла, отдаваемого горячими поверхностями оборудования. [10]. Снижение указанных потерь возможно за счет рекуперации тепла посредством извлечения и использования тепла от продуктов сгорания, теряемого через стенки технологической аппаратуры, посредством теплообмена между потоками продукции и использования низкопотенциального отходящего тепла [11].

Следовательно, потребление топлива, тепловой и электрической энергии может быть значительно снижено за счет использования современного оборудования, в том числе: печей, насосов, компрессоров, теплообменников, реакционных и контактных устройств, утилизаторов и др., а также при максимально рациональном использовании избыточной теплоты отходящих нефтяных фракций.

Методы и методики исследований

Получение товарных нефтепродуктов из подготовленной к переработке нефти начинается с установки атмосферно-вакуумной перегонки, которая на российских НПЗ обозначается аббревиатурой АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка, на которую нефть поступает после электрообессоливающей установки (ЭЛОУ).

Именно полученные на АВТ фракции служат сырьём для вторичной переработки или являются компонентами товарной продукции. Из них вырабатываются практически все компоненты моторных топлив, смазочных масел, сырье для вторичных процессов и для нефтехимических производств [12]. От работы комбинированных установок ЭЛОУ-АВТ или ЭЛОУ-АТ зависит не только выход и качество получаемых нефтяных фракций, но и технико-экономические показатели всего процесса переработки нефти на НПЗ.

Отечественные установки АТ, АВТ характеризуются большим разнообразием схем перегонки и широким ассортиментом получаемых фракций, в зависимости от времени постройки, выбранной технологии, проводившихся модернизаций.

В общем виде принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти представлена на рис. 1.

Нефть после ЭЛОУ дополнительно подогревается в теплообменнике и поступает на разделение в колонну предварительного отбензинивания – 1.

Уходящие в верха этой колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и поступают в емкость орошения. Часть конденсата возвращается наверх колонны – 1 в качестве острого орошения. Отбензиненная нефть с низа колонны – 1 подается в печь – 4, где нагревается до требуемой температуры и поступает в атмосферную колонну – 2. Часть отбензиненной нефти из печи – 4 возвращается в низ колонны – 1 в качестве горячей струи. С верха колонны – 2 отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны – 3 выводятся топливные фракции, ассортимент которых может различаться на различных НПЗ в зависимости от реализуемых на предприятии процессов. Обычно это фракции 180–220 (230), 220 (230)–280 и 280–350 °С. Атмосферная колонна кроме острого орошения имеет два циркуляционных орошения, которыми отводится тепло ниже тарелок отбора фракций 180–220 (230), 220 (230)–280 °С. В нижние части атмосферной колонны и отпарной колонны подается перегретый водяной пар для отпарки легкокипящих фракций. С низа атмосферной колонны выводится мазут, который направляется на блок вакуумной перегонки [13].

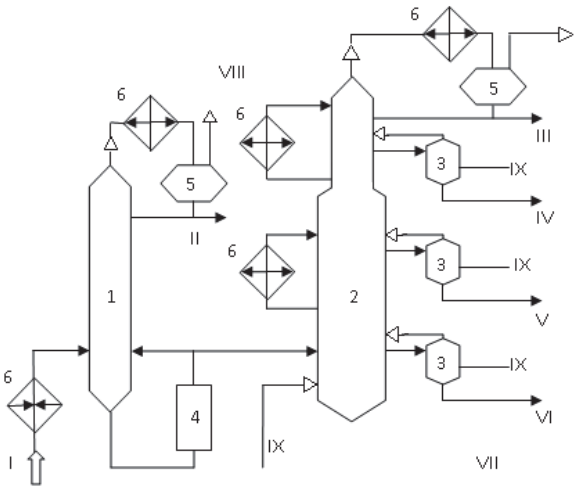


Рис. 1. *Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти: 1 – отбензинивающая колонна, 2 – атмосферная колонна, 3 – отпарные колонны, 4 – печь, 5 – сборники, 6 – теплообменники; I – нефть с ЭЛОУ, II – легкий бензин, III – тяжелый бензин, IV – фракция 180–220 (230) °С, V – фракция 220 (230)–280 °С, VI – фракция 280–350 °С, VII – мазут, VIII – газ, IX – водяной пар*

Fig. 1. *Functional diagram of the block for crude oil atmospheric distillation: 1 – preflash column, 2 – crude distillation unit, 3 – flash tower, 4 – furnace, 5 – collectors, 6 – heat exchangers; I – oil from electric desalting plant (ELOU), II – light gasoline, III – heavy patrol, IV – 180–220 (230) °C fraction, V – 220 (230)–280 °C fraction, VI – 280–350 °C fraction, VII – residual oil, VIII – gas, IX – vapor*

Ввиду того, что процесс разделения нефти на фракции сопряжен с весьма значительными затратами тепловой и электроэнергии, именно блоки ЭЛОУ-АТ и ЭЛОУ-АВТ часто подвергаются технологическому переоснащению.

Например, для повышения эффективности процесса разделения нефти на фракции, достижения энергосбережения предлагается технология отбензинивания нефти, которая отличается тем, что часть поступающей в ректификационную колонну исходной обессоленной нефти нагревается в конвекционной камере печи (атмосферной или вакуумной) до 180 °С (вместо 205 °С по традиционно используемой технологии предварительного отбензинивания нефти) и подается вторым потоком в секцию питания, а в низ ректификационной колонны в качестве испаряющего агента подается водяной пар [13].

Предлагается также схема, при которой наряду с традиционными кожухотрубчатыми теплообменниками предлагается использование термосифонных теплообменников, коэффициент теплопередачи которых сравнительно выше, благодаря чему достигается снижение давления в колоннах, в том числе уменьшение потерь рабочего давления в технологической линии, осуществляется утилизация низкопотенциального тепла [14].

Некоторые варианты снижения энергетических затрат установки АТ предполагают оформление систем охлаждения аппаратов фракционирования и системы подогрева в виде замкнутых контуров [15], использование в качестве отпаривающего агента паров бензиновой фракции, полученных после нагрева и испарения флегмы [16] или паров нефтепродуктов, получаемых в газосепараторе, в который подают часть нагретой в печи нефти [17] и пр.

С целью разработки комплекса технических мероприятий по увеличению энергоэффективности комбинированной установки ЭЛОУ-АТ Ачинского НПЗ, позволяющего увеличить температуру сырья колонны предварительного отбензинивания нефти при одновременном уменьшении расхода технологического топлива в печи и снижении расхода электроэнергии в АВО, произведен анализ эффективности и подбор современного теплообменного оборудования и выполнен его тепловой расчет. В работе определены технико-экономические показатели проекта реконструкции установки ЭЛОУ-АТ.

Результаты исследований

Результаты обследования установки ЭЛОУ-АТ Ачинского НПЗ, показали, что горячие продуктовые потоки нефтяных фракций атмосферной колонны К-102 и отпарной колонны К-103 обладают большим запасом тепловой энергии. При этом эффективное использование в технологии тепла отходящих с установки фракций в полной мере не удаётся осуществить при распределении потоков через кожухотрубные теплообменные аппараты (рис. 2).

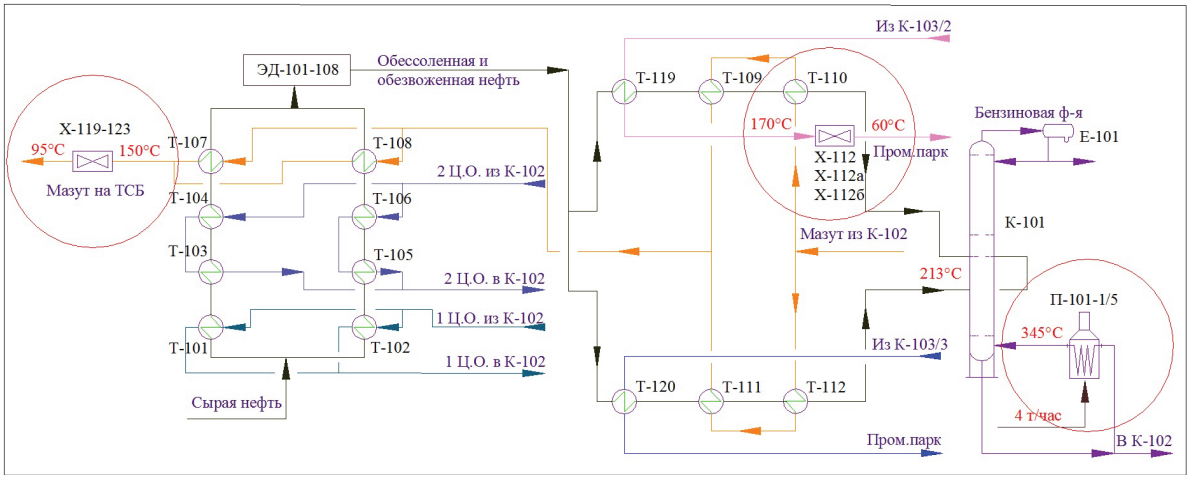


Рис. 2. *Энергоёмкие участки установки ЭЛОУ-АТ, где: К – ректификационная колонна; П – трубчатая печь; Т – кожухотрубный теплообменник; Х – аппарат воздушного охлаждения (АВО); ЦО – циркуляционное орошение; ЭД – электродегидратор. Указанные технологические режимы соответствуют параметрам IV квартал 2012г. – I квартал 2013 г.*

Fig. 2. *Energy intensive areas of ELOU-AT, where K – refraction column; П – tube furnace; T – tube-shell heat exchanger; X – air-cooling unit (AVO); ЦО – circulation flash; ЭД – electrical dehydrator. The given process conditions match the parameters of the IV quarter 2012 – I quarter 2013*

Из рис. 2 видно, что нефть двумя параллельными потоками прокачивается по трубному пространству через теплообменники Т-101 и Т-102, где нагревается потоком 1-го ЦО колонны К-102. Далее нагрев осуществляется в трубном пространстве теплообменников Т-103, Т-104, Т-105, Т-106, в которых теплоносителем является 2-ое ЦО колонны К-102, а также в межтрубном пространстве теплообменников Т-107, Т-108, в которых нефть нагревается потоком мазута.

После теплообменников потоки нефти объединяются и направляются в электродегидраторы первой и второй ступени. Обессоленная и обезвоженная нефть с блока ЭЛОУ двумя параллельными потоками направляется в теплообменники. Первый поток направляется в трубное пространство теплообменника Т-120 и межтрубное пространство теплообменников Т-111, Т-112, где нагревается за счет тепла фракции 230–360 °С и мазута. Второй поток нефти направляется в трубное пространство теплообменника Т-119 и межтрубное пространство теплообменников Т-109, Т-110, где нагревается за счет тепла фракции 180–320 °С и мазута. Объединенные потоки нефти в дальнейшем направляются в отбензинивающую колонну К-101.

Из анализа технологических потоков видно, что температура мазута, поступающего на доохлаждение в АВО Х-119–123, составляет 150 °С, а температура дизельной фракции перед Х-112–112б составляет 170 °С. Температура указанных фракций при выводе с ЭЛОУ-АТ по нормам технологического регламента составляет 95 и 60 °С соответственно для мазута и дизельной фракции. Следовательно, до поступления в АВО мазут и дизельная фракция обладают резервом по рекуперации тепла, который не используется для нагрева сырьевых потоков установки.

Следует отметить, что по технологической схеме, представленной на рис. 2, через отбензинивающую колонну К-101 за сутки проходит более 22 000 тонн обессоленной нефти.

Изменение технологического режима отбензинивающей колонны К-101 способно изменить не только материальные и тепловые потоки колоны, но и влиять на интенсивность кипения сырья – полуотбензиненной смеси, поступающей на переработку в атмосферную колонну. В дальнейшем это может повлечь уменьшение давления насыщенных паров более тяжелых углеводородов, что ухудшает условия разделения и перераспределяет балансовые количества продуктов атмосферной колонны.

По нормам технологического режима колонны К-101 температура сырья составляет 210–215 °С, температура кубовой части – 253 °С. Для поддержания температурного режима и обеспечения режима ректификации в кубовую часть колонны К-101 подается «горячая струя». Нагрев «горячей струи» проводится в секциях печи П-101, что требует сжигания жидкого и газообразного топлива.

После рассмотрения возможных вариантов по повышению эффективности использования ТЭР на ЭЛОУ-АТ и выполнения тепловых расчетов, предложен вариант трехпоточной схемы нагрева нефти с заменой кожухотрубного теплообменного оборудования для более полной рекуперации тепла горячих продуктовых потоков, выводимых с колонн К-102 и К-103 (рис. 3).

Для выбора оптимального типа теплообменного аппарата произведён анализ эффективности современного оборудования [18–20].

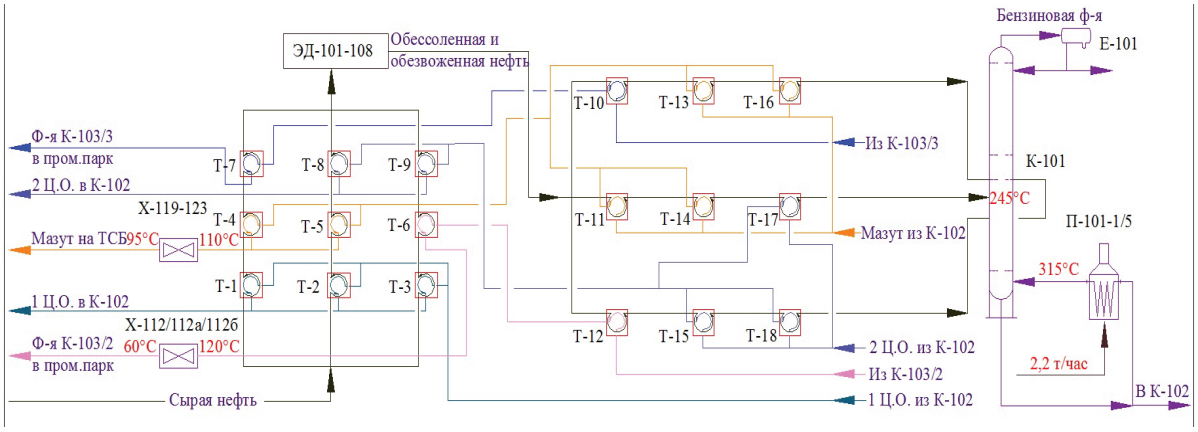


Рис. 3. *Схема по увеличению энергоэффективности ЭЛОУ-АТ, где: К – ректификационная колонна; П – трубчатая печь; Т – кожухотрубный теплообменник; Х – аппарат воздушного охлаждения; ЦО – циркуляционное орошение; ЭД – электродегидратор*

Fig. 3. *Diagram of increasing energy efficiency of ELOU-AT, where K – refraction column; П – tube furnace; T – tube-shell heat exchanger; X – air-cooling unit; ЦО – circulation flash; ЭД – electrical dehydrator*

Обсуждение результатов

На наш взгляд, наиболее приемлемым теплообменным оборудованием для модернизации технологический схемы ЭЛОУ-АТ применительно к технологической схеме завода являются спиральные теплообменники, характеризующиеся легкостью создания высоких скоростей движения теплообменивающихся сред и, как следствие, более высокими тепловыми показателями (коэффициент теплопередачи, тепловая напряженность).

Спиральные теплообменные аппараты работают как под вакуумом, так и при давлении до 1 МПа при температуре рабочей среды от –20 до +200 °С. При соответствующем подборе конструкционных материалов и прокладок допустимые значения давлений и температур могут быть доведены до 2,5 МПа и 500 °С соответственно.

В спиральных аппаратах может осуществляться теплообмен между рабочими средами жидкость–жидкость, газ–газ и газ–жидкость, а также возможна конденсация паров и парогазовых смесей. Гидравлическое сопротивление таких аппаратов относительно невелико и меньше, чем у кожухотрубных при одинаковой скорости движения рабочих сред.

Важной особенностью конструкции является использование непрерывных (цельных) металлических листов, что позволяет практически полностью исключить сварные швы в труднодоступных местах теплообменника.

В связи с тем, что площадь поперечного сечения каналов по всей длине остается неизменной, загрязнения на стенках в работающем аппарате лучше смываются потоком рабочей среды и теплообменник может продолжительное время работать без чистки.

Тепловые расчеты показали, что после замены теплообменного оборудования на спиральные аппараты температура мазута на входе в Х-119–123 уменьшилась на 40 °С, а температура дизельной фракции перед Х-112–112б – на 50 °С.

Оптимальная рекуперация тепла позволила обеспечить среднюю температуру трех потоков нефти на входе в колонну К-101 на уровне 245 °С.

Тепловой расчет колонны К-101 выполнен в соответствии с формулами (1)–(4):

$$\sum Q_{\text{вх}} = \sum Q_{\text{вых}}; \quad (1)$$

$$\sum Q_{\text{вх}} = Q_{\text{нефть}} + Q_{\text{гор.ст}}; \quad (2)$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = Q_{\text{бенз}} + Q_{\text{отбенз.нефть}}; \quad (3)$$

$$Q = G \cdot I, \quad (4)$$

где G – соответствующий массовый расход, кг/ч; I – соответствующая энтальпия, кДж/кг;

Результаты расчета показали, что при температуре ввода сырья 245 °С удается уменьшить температуру «горячей струи» с 345 до 315 °С, при этом произошло снижение расхода технологического топлива для сжигания в секциях 1 и 5 печи П-101. Снижение расхода топлива на печи П-101/1,5 составляет 45 % (с 4 до 2,2 т/ч). В результате итоговое снижение общего расхода топлива на переработку нефти после модернизации технологической схемы НПЗ составит 5,2 %.

Добавление третьего потока и замена кожухотрубных теплообменников на спиральные аппараты привела к сокращению потребления электроэнергии АВО за счёт снижения температур поступающих технологических потоков. Расчёт показал, что годовая экономия электроэнергии на АВО составляет более 500000 кВт·ч.

Целью технико-экономической оценки является подтверждение экономической целесообразности применения проекта модернизации на практике.

Учитывая единовременные затраты на теплообменное оборудование, транспортные расходы, демонтаж, монтаж оборудования и частотное регулирование АВО, а также принимая во внимание сни-

жение количества используемого топлива на технологию и экономию электроэнергии на АВО используемых для снятия избыточного тепла потоков получаем:

- Срок окупаемости проекта с учётом ставки дисконтирования составит $T_{ок}$=3,29 года;
- Рентабельность проекта R=30 %;
- Чистый дисконтированный доход NPV составил более 70 млн р.;
- Внутренняя норма доходности IRR=34 %.

Выводы

Таким образом, предложенный комплекс мероприятий по увеличению энергоэффективности ЭЛОУ-АТ позволил:

- увеличить температуру сырья колонны К-101 до 245 °С при одновременном уменьшении расхода технологического топлива в секциях 1 и 5 печи П-101 на 45 %;
- обеспечить итоговое снижение общего расхода топлива на переработку нефти после модернизации технологической схемы Ачинского НПЗ на уровне 5,2 %;
- снизить расход электроэнергии на АВО более чем на 500000 кВт·ч.

Расчет технико-экономических показателей модернизации завода подтвердил экономическую целесообразность проекта трехпоточной схемы нагрева нефти с заменой кожухотрубного теплообменного оборудования.

Особо следует подчеркнуть, что немаловажным результатом уменьшения расхода технологического топлива на сжигание в печах является сокращение выбросов в атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Хрестоматия энергосбережения: Справочное издание. В 2-х кн. Кн. 1 / под ред. В.Г. Лисиенко. – М.: Теплотехник, 2005. – 688 с.
2. Гнедой Н. Энергоэффективность и определение потенциала энергосбережения в нефтепереработке. – Киев: Наукова думка, 2008. – 182 с.
3. Кузнецов Н.В., Дановская О.А. Энергоэффективность и энергетическое обследование промышленных предприятий // Международный журнал экспериментального образования. – 2012. – № 2. – С. 65–66.
4. Industrial Energy Use. Ch. 5. The Petroleum Refining Industry. URL: http://www.princeton.edu/~ota/disk3/1983/8312/831208.PDF (дата обращения: 20.05.2014).
5. Загидуллина Т.С. Энергоэффективность как фактор конкурентноспособности российских предприятий в условиях вступления в ВТО // Экономика и управление: проблемы, решения. – 2013. – № 5 (17). – С. 50–55.
6. Черный Ю.И. Основные показатели развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности в начале XXI века // Труды РГУ Нефти и газа им. Губкина. – 2011. – № 4 (265). – С. 236–244.
7. Нефедов Б.К. Пути развития и модернизации Российских НПЗ // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 33–40.
8. Русских С.Б. Энергосбережение: от задачи до решения // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 7. – С. 31–32.
9. Worrell E., Galitsky C. Energy Efficiency Improvement in the Petroleum Refining Industry // Proceedings of the 2005 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry. – West Point, New York, 2005. URL: http://escholarship.org/uc/item/15w780mf (дата обращения: 18.05.2014).
10. Петела Э. Энергоэффективность предприятий нефтепереработки. URL: http://www.energyland.info/news-print-121054 (дата обращения: 24.05.2014).
11. Бурдыгина Е.В. Повышение энергоэффективности теплотехнического оборудования первичной переработки нефти: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2003. – 23 с.
12. Larsen W.G. Heat Recovery and Energy Conservation in Petroleum Refining: Thesis (PH.D.). The University of Michigan, 1990. URL: http://adsabs.harvard.edu/abs/1990PhDT.....59L (дата обращения: 18.05.2014).
13. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.
14. Установка атмосферной перегонки нефти: пат. РФ № 2205055; заявл. 21.01.02; опубл. 27.05.03. Бюл. № 15. – 5 с. URL: http://www.freepatent.ru/patents/2205055 (дата обращения: 20.04.2014).
15. Установка атмосферной перегонки нефти: пат. РФ № 2254897. заявл. 26.02.2004; опубл. 27.06.05. Бюл. № 18. – 8 с. URL: http://www.findpatent.ru/patent/225/2254897.html (дата обращения: 20.04.2014).
16. Способ переработки нефти: пат. РФ № 2264431. заявл. 27.09.2004; опубл. 20.11.05. Бюл. № 32. – 7 с. URL: http://www.findpatent.ru/patent/226/2264431.html (дата обращения: 19.04.2014).
17. Способ перегонки нефти: пат. РФ № 2394064; заявл. 17.03.2008; опубл. 10.07.2010. Бюл. № 19. – 2 с.
18. Энергоэффективность тепловых установок со спиральным теплообменником кипящего типа / В.М. Фокин, П.А. Рощин, В.И. Лепилов, А.В. Ковылин // Вестник ВолгГАСУ. Сер. Стр-во и архит. – 2013. – Вып. 30 (49). – С. 212–215.
19. Справочник по теплообменникам: в 2-х т. Т. 2 / пер. с англ. под ред. О.Г. Мартыненко и др. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 352 с.
20. Буренин В.В. Теплообменные аппараты для нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 7. – С. 41–44.

Поступила 30.05.2014 г.

UDC 665.753.4

INCREASE OF ENERGY EFFICIENCY AT CRUDE OIL ATMOSPHERIC DISTILLATION

Viktor A. Babkin,
Achinsk Refinery, Achinsk Refinery industrial area, Bolsheuluisky district 662110,
Krasnoyarsk territory, Russia. E-mail: BabkinVA@anpz.rosneft.ru

Fedor A. Buryukin,
Cand. Sc., Siberian Federal University, 79, Svobodny pr.,
660041, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: FBuryukin@sfu-kras.ru

Alena S. Kiseleva,
Siberian Federal University, 79, Svobodny pr., 660041, Krasnoyarsk, Russia.
E-mail: inig@oil-sfu.ru

Aleksandr V. Grigoriev,
Siberian Federal University, 79, Svobodny pr., 660041, Krasnoyarsk, Russia.
E-mail: inig@oil-sfu.ru

Svetlana S. Kositsyna,
Siberian Federal University, 79, Svobodny pr., 660041, Krasnoyarsk, Russia.
E-mail: kositcyna_ss@mail.ru

Relevance of work is caused by the need to decrease energy and resource expenditures. The aggravation of this problem is closely related to constant increase in cost of energy resources: natural gas, electric power, etc. Development of legal, economic and organizational bases of stimulating energy saving and increasing power efficiency is based on the Federal law of the Russian Federation of November 23, 2009 no. 261-FZ «On energy saving and power efficiency increase and on modification of separate acts of the Russian Federation».

The aim of the research *is to develop a complex of technical actions to increase energy efficiency of oil atmospheric distillation installation «Achinsk Refinery», which allows increasing temperature of raw materials of a column at simultaneous reduction of technological fuel consumption in the furnace and decrease of electric power expenditure in air cooling devices.*

Research methods: *the analysis of technological flows of atmospheric distillation unit. It was ascertained that fuel oil and diesel fraction have a reserve for heat recovery, which is not used for heating feed streams. The authors have selected modern heat-exchange equipment, analyzed its efficiency and made its thermal design. The paper identifies technical and economic indices of the installation reconstruction project.*

Results: *The authors developed a version of three-furnace technological scheme for oil heating with replacement of shell-and-tube heat-exchange equipment by spiral heat exchanger for more complete heat recovery of hot product flows removed from atmospheric column and Stripping column of the oil distillation complex installation. Based on thermal and technical and economic calculations it was proved that the scheme proposed promote reduce of power consumption by air cooling devices decreasing the temperature of incoming technological flows.*

Key words:
Energy efficiency, energy intensity, atmospheric distillation of crude oil, modernization, spiral heat exchanger.

REFERENCES

1. Lisienko V.G., Shchelokov Ya.M., Ladygichev M.G. *Khrestomatiya energosberezheniya: spravochnoe izdanie* [Readings of energy saving: Reference book]. Ed. by V.G. Lisienko. Moscow, Teplotekhnik Publ., 2005. B. 2, 688 p.
2. Gnedoy N. *Energoeffektivnost i opredelenie potentsiala energosberezheniya v neftepererabotke* [Energy efficiency and definition of energy saving potential in refining]. Kiev, Naukova dumka Publ., 2008. 182 p.
3. Kuznetsov N.V., Danovskaya O.A. Energoeffektivnost i energeticheskoe obsledovanie promyshlennykh predpriyatiy [Energy efficiency and energy audit of industrial enterprises]. *Mezhdunarodny zhurnal eksperimentalnogo obrazovaniya*, 2012, no 2, pp. 65–66.
4. Zagidullina T.S. Energoeffektivnost kak faktor konkurentnosposobnosti rossiyskikh predpriyatiy v usloviyakh vstupleniya v VTO [Energy efficiency as a factor in competitiveness of Russian enterprises in WTO accession]. *Ekonomika i upravlenie: problemy, resheniya*, 2013, no. 5 (17), pp. 50–55.
5. *Industrial Energy Use. Ch. 5. The Petroleum Refining Industry*. Available at: http://www.princeton.edu/~ota/disk3/1983/8312/831208.PDF (accessed 20 May 2014).
6. Cherny Yu.I. Osnovnye pokazateli razvitiya mirovoy neftepererabatyvayushchey promyshlennosti v nachale XXI veka [Key indicators of development of the global refining industry at the beginning of the XXI century]. *Trudy RGU Nefti i gaza im. Gubkina*, 2011, no. 4 (265), pp. 236–244.
7. Nefedov B.K. Puti razvitiya i modernizatsii Rossiyskikh NPZ [Ways of development and modernization of Russian refineries]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2008, no. 1, pp. 33–40.
8. Russkikh S.B. Energosberezhenie: ot zadachi do resheniya [Energy saving: from problem to solution]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy*, 2013, no. 7, pp. 31–32.
9. Worrell E., Galitsky C. Energy Efficiency Improvement in the Petroleum Refining Industry. *Proceedings of the 2005 ACEEE*

Summer Study on Energy Efficiency in Industry. West Point, New York, 2005. Available at: http://escholarship.org/uc/item/15w780mf (accessed 18 May 2014).
10. Petela E. *Energoeffektivnost predpriyatiy neftepererabotki* [Energy efficiency of oil refining]. Available at: http://www.energyland.info/news-print-121054/ (accessed 24 May 2014).
11. Burdygina E.V. *Povyshenie energoeffektivnosti teplotekhnicheskogo oborudovaniya pervichnoy pererabotki nefti. Avtoref. Dis. Kand. nauk* [Improving the energy efficiency of heating equipment of primary oil refining. Cand. Sc. abstract]. Ufa, 2003. 23 p.
12. Larsen W.G. Heat Recovery and Energy Conservation in Petroleum Refining: Thesis (PH.D.). The University of Michigan, 1990. Available at: http://adsabs.harvard.edu/abs/1990PhDT.....59L (accessed 18 May 2014).
13. Akhmetov S.A. *Tehnologiya glubokoy pererabotki nefti i gaza* [Oil and gas deep refining technology]. Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2013. 544 p.
14. Evtyukhin N.A., Bakiev T.A., Bakiev A.V., Selskiy B.E. *Ustanovka atmosfernoy peregonki nefti* [Crude oil atmospheric distillation]. Patent RF, no. 2205055, 2003. Available at: http://www.freepatent.ru/patents/2205055 (accessed 20 April 2014).
15. Koksharov V.A., Koksharov P.A., Izosimov A.V. *Ustanovka atmosfernoy peregonki nefti* [Unit for crude oil atmospheric distillation]. Patent RF, no. 2254897, 2005. Available at: http://www.findpatent.ru/patent/225/2254897.html (accessed 20 April 2014).
16. Ishakov A.F., Zagidullin R.M., Demenkov V.N., Hayrudinov I.R., Telyashev E.G. *Sposob pererabotki nefti* [A method of refining]. Patent RF, no. 2264431, 2005. Available at: http://www.findpatent.ru/patent/226/2264431.html (accessed 19 April 2014).
17. Nasibullin R.I. *Sposob peregonki nefti* [Petroleum refining echnique]. Patent RF, no. 2394064, 2010.
18. Fokin V.M., Roshchin P.A., Lepilov V.I., Kovylin A.V. Energoeffektivnost teplovykh ustanovok so spiralnym teploobmennikom kipyashchego tipa [Energy efficiency of thermal plants with a spiral heat exchanger of boiling type]. *Vestnik VolgGASU. Ser. Str-vo i arhit.*, 2013, vol. 30 (49), pp. 212–215.
19. *Spravochnik po teploobmennikam* [Handbook of heat exchangers]. Translated from English, ed. by O.G. Martynenko. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1987. Vol. 2, 352 p.
20. Burenin V.V. Teploobmennye apparaty dlya neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh proizvodstv [Heat exchangers for refining and petrochemical industries]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2006, no. 7, pp. 41–44.

Received: 30 May 2014.

УДК 543.3:[546.28:+543.422]

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Камбалина Мария Геннадьевна,
аспирант каф. физической и аналитической химии, инженер-исследователь ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» каф. гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Институтаприродных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Скворцова Лидия Николаевна,
канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Мазурова Ирина Сергеевна,
студент химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», инженер ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» каф. гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: 891a@sibmail.com

Гусева Наталья Владимировна,
канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: guseva24@yandex.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманапович,
д-р хим. наук, профессор каф. физической и аналитической химии Института природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: bakibaev@mail.ru

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью форм нахождения соединений кремния (кремний) в природных водах, содержащих высокую концентрацию органических веществ. Такие воды широко распространены в Томской области и характеризуются большим содержанием гумусовых веществ, представленных фульво- и гуминовыми кислотами, что придаёт им цветность (желтое окрашивание) и тем самым затрудняет идентификацию общей концентрации и форм нахождения кремния. Поэтому достоверное определение содержания кремния в этих водах невозможно без предварительной оценки его форм нахождения.
Цели работы: *На примере вод Томской области изучить растворенные формы нахождения кремния в водах, обогащенных органическими веществами, используя разные методы разделения: деполимеризация и ультрафильтрация, а также выбрать оптимальную методику определения массовой концентрации кремния и форм его нахождения.*
Методы исследования: *молекулярная спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, ультрафильтрация – мембранные фильтры МФСА-ОС с диаметром пор 0,45 и 0,05 мкм.*
Результаты: *На модельных растворах и реальных объектах (природных водах Томской области) изучено взаимодействие кремния с гумусовыми веществами. Методом спектрофотометрии показано, что при pH 3, 7 кремниевые кислоты не образуют устойчивых комплексных соединений с гумусовыми веществами. Установлено, что в природных водах Томской области, содержащих высокую концентрацию органических веществ, присутствуют только монокремниевые (мономерно-димерные и олигомерные формы) и поликремниевые кислоты, представленные высокомолекулярными полимерами. Достоверность полученных результатов проверена референтой методикой анализа – спектрофотометричечким определением кремния в виде желтого кремнемолибденового комплекса.*

Ключевые слова:
Кремний, кремниевые кислоты, растворенные формы нахождения кремния, болотные воды, Томская область, метод молекулярной спектрофотометрии, метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

Введение

Обогащение природных вод соединениями кремния происходит в результате процессов выветривания кремнийсодержащих пород, их поступления из почвенно-растительного слоя, а также в результате разложения растительных и животных остатков. Результаты исследования форм нахождения кремния в природных водах представлены в

ряде работ [1–10]. Согласно [1], кремний в водах встречается в ионном и молекулярном виде в форме различных кремниевых кислот, соотношение которых определяется величиной pH.

В нейтральной или слабокислой среде (pH<7) кремниевая кислота находится в молекулярной форме, а в щелочной среде (pH>8) – в ионной.

Молекулярная форма кремниевой кислоты в зависимости от степени полимеризации (процесс образования сложных кремниевых кислот) может быть представлена следующими разновидностями: монокремниевыми (мономерно-димерные формы) [2], поликремниевыми [3] и коллоидными кремниевыми кислотами (гидрозолями) [4, 5].

При изучении форм нахождения кремния в почвенных водах авторами [6] выделены монокремниевая кислота, её олигомеры, низкомолекулярные и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. Показано, что в любой системе вода – твёрдая фаза существует равновесие между мономерными и полимерными формами кремниевой кислоты, которое устанавливается путём образования промежуточных и нестабильных низкомолекулярных олигомеров, выделенных в класс совсем недавно [7].

Наименее изученными формами растворенного кремния являются кремнийорганические соединения. Показано [8], что в поверхностных водах наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот могут находиться их формы, связанные с органическими веществами. Особое значение имеют соединения кремниевых кислот с гумусовыми веществами (ГВ): гуминовыми и фульвокислотами. По мнению авторов [9, 10] устойчивые соединения кремниевых кислот с гуминовыми кислотами (ГК) образуются по донорно-акцепторному механизму, а с фульвокислотами (ФК) – посредством водородных связей. В работе [11] обнаружена высокая растворимость кремния в щелочной среде в присутствии гуминовых кислот, обусловленная образованием химически устойчивых кремнийорганических производных с наличием эфирной связи Si-O-C. Данные соединения могут разлагаться ферментативно до свободных монокремниевой кислоты и органических остатков гуминовых кислот. Образование кремнийорганических соединений при взаимодействии кремния с гуминовыми кислотами также обсуждается авторами работы [12].

Исследование форм кремния в водах, богатых органическими веществами, является важной проблемой. Такие воды широко распространены, они характеризуются большим содержанием гумусовых веществ, что придаёт им цветность. Поэтому достоверное определение содержания кремния в этих водах невозможно без предварительной оценки его форм нахождения.

В этой связи целью данной работы является исследование растворенных форм нахождения кремния в природных водах и модельных растворах, обогащенных органическими веществами, с использованием разных методов разделения.

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия соединений кремния (далее кремний) с ГВ проводили на модельных растворах с различным значением pH и природных водах Томской области. Модельный раствор кремниевой кислоты готовили растворением метасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли методами спектрофотометрии (СФ) (Spekol 21, Германия; Unico 2100, США) в виде желтого кремнемолибденового комплекса (КМК) [13] и разрабртанной нами методикой атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) (МГА-915, Россия) [14, 15]. Для построения градуировочной характеристики использовали международный стандартный образец состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией (1,00±0,05) мг/дм^3 (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина).

ГВ получали посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [16]. Концентрацию ФК и ГК в модельных растворах и природных водах устанавливали титриметрическим методом [17], концентрацию растворенных органических веществ (РОВ) в исследуемых природных водах определяли методом флуориметрии [18].

Для исследования взаимодействия кремниевой кислоты с ГВ готовили серию модельных растворов с различными значениями pH, которые варьировали в интервале 3–7 с помощью растворов 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH. Для измерения величины pH использовали pH-метр (pH-метр/милливольтметр PP-15, Германия). Концентрацию кремния в модельных растворах варьировали в интервале 10–40 мг/дм^3, а концентрации ФК и ГК поддерживали постоянными и равными 20 и 5 мг/дм^3 соответственно. Кислотно-основной показатель (pH), концентрации кремния и ГВ в модельных растворах соответствовали усреднённому содержанию этих компонентов в природных водах Западной Сибири.

Оценку различных форм нахождения кремния в модельных растворах и природных водах проводили, применяя физические (ультрафильтрацию) и химические (перевод поликремниевых форм в монокремниевые) методы разделения, используя методику ААС-ЭТА [14] и метод СФ в качестве референтного. Преимуществом разработанной методики ААС-ЭТА по сравнению с СФ является возможность определения общей концентрации кремния в водах без предварительной пробоподготовки [19].

Прямым методом СФ с молибдатом аммония определяют монокремниевые кислоты, которые включают в себя мономерно-димерные и олигомерные формы нахождения кремния; при кипячении же водного раствора с 0,5 М NaOH (химическое

резделение) по разности полученных концентраций определяют концентрацию растворенных поликремниевых кислот [13].

Разработанной нами методикой ААС-ЭТА определяли общую концентрацию кремния, а с использованием способа ультрафильтрации проводили оценку форм нахождения кремния в водах, которые сопоставляли с результатами референтной методики анализа. Исследуемый образец воды последовательно фильтровали через мембранные фильтры МФСА-ОС, изготовленные на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,45; 0,02 и диализный мешок с размером пор 0,001 мкм с использованием установки для вакуумного фильтрования (Millipore, Франция).

Для выявления и идентификации кремнийорганических соединений было исследовано взаимодействие кремниевой кислоты с ГВ. Были получены спектры поглощения модельных растворов в УФ и в видимой областях (200–700 нм) с использованием метода сканирующей СФ (СФ-56, ОКБ Спектр, Россия).

В качестве реальных объектов были исследованы болотные воды Томской области и р. Чая, характеризующиеся большим содержанием РОВ и величиной pH до 7.

Обсуждение результатов

Как показано ранее [20], при pH от 3 до 7 скорость полимеризации кремниевых кислот сильно возрастает, так как процесс катализируется ионами водорода. Поэтому при определении концентрации кремния в кислых природных водах с большим содержанием РОВ необходимо учитывать как существование полимерных форм кремниевых кислот, так и возможность образования кремнийорганических соединений.

В табл. 1 приведены результаты анализа модельных растворов, содержащих кремний концентрацией 10 мг/дм^3 и ГВ, в зависимости от pH раствора методом СФ и разработанной методикой ААС-ЭТА.

Результаты табл. 1 свидетельствуют, что кремний находится не только в форме монокремниевой кислоты, поскольку разница между результатами определения доходит до 46 %. К возможным формам нахождения могут быть отнесены как полимерные формы кремниевой кислоты (КК), так и её соединений с ГВ (кремнийорганические соединения), не детектируемые методом СФ.

Для выявления продуктов взаимодействия гумусовых веществ с КК были записаны спектры поглощения модельных растворов в области 200–700 нм. Результаты, представленные на рисунке, свидетельствуют о наличии в спектрах поглощения модельных растворов только полосы поглощения ГВ (220 нм). Поскольку практически не наблюдается ни уменьшения интенсивности данной линии в спектре, ни появления новых линий, можно предположить отсутствие устойчивых кремнийорганических соединений при данных условиях.

Таблица 1. *Результаты определения общей концентрации кремния и монокремниевой кислоты в модельных растворах кремниевой кислоты в присутствии ГВ в зависимости от pH (c (Si)=10 мг/дм^3; n=3; P=0,95)*

Table 1. *Results of determining overall concentration of silicon and mono-silicic acid in standardized test solutions of silicic acid with humus substance (HS) depending on pH (c (Si)=10 mg/dm^3; n=3; P=0,95)*

pH	c(ГВ), мг/дм^3 c(HS), mg/dm^3		c(Si), мг/дм^3 c(Si), mg/dm^3	
	c(ФК) c(FA)	c(ГК) c(HA)	$Si_{моно}$* Si_{mono}*	$Si_{общ}$** Si_{total}**
3	20	5,0	5,4±0,5	10±1,0
4			6,2±0,6	10±1,0
5			6,4±0,6	10±1,0
6			5,8±0,5	9,9±1,0
7			6,3±0,6	9,7±0,9

*Примечание: *концентрация кремния в виде монокремниевой кислоты получена методом СФ; **общая концентрация кремния – методикой ААС-ЭТА.*

*Note: *silicon concentration in the form of mono-silicic acid (SA) was obtained by the spectrophotometry method; **overall silicon concentration by the atomic absorption spectrometry method.*

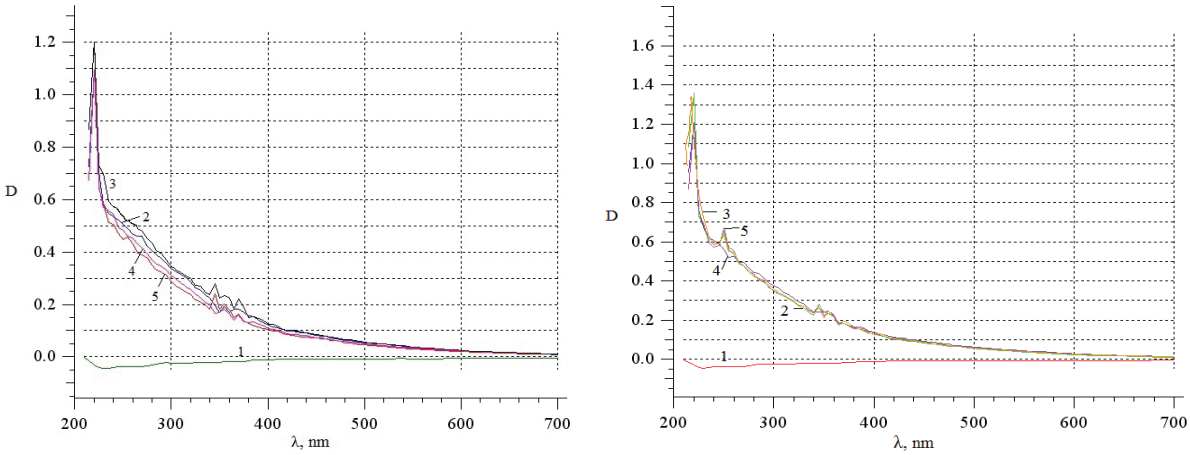
Таким образом, в растворе кремниевой кислоты в присутствии ГВ в интервале pH 3–7 преобладают процессы полимеризации КК, приводящие к образованию её полимерных форм. Методом сканирующей спектрофотометрии показано, что в данной области pH кремниевая кислота практически не образует устойчивых соединений с ГК и ФК. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в данных условиях подавлена диссоциация слабокислотных функциональных групп ГВ, что препятствует образованию устойчивых комплексов. Вместе с тем возможно электростатическое взаимодействие КК с ГВ, не проявляющееся в спектрах УВИ-СФ и не препятствующее детектированию продуктов этого взаимодействия методом СФ с молибдатом аммония.

Для исследования форм нахождения кремния в природных водах, также обогащенных органическими веществами, было отобрано 6 проб болотных и 2 пробы речных вод. Пробы болотных вод отбирались из Васюганского болота на участке в 12,1 км на восток–юго-восток от с. Полынянка, Томская область. Опробование проводилось по мере смены внутриболотных экосистем. Пробы речных вод отбирались из реки Чая в районе с. Чажемто и с. Подгорное, Томская область.

Для оценки содержания РОВ были определены титриметрическим методом следующие показатели: ХПК (позволяет оценить содержание всех органических веществ), концентрация ФК и ГК (табл. 2). Для пересчета ХПК в органический углерод использовали формулу [16]:

$$c_{ОРГ} = \frac{ХПК \cdot 12}{32},$$

где 12 и 32 – коэффициенты пересчета, соответствующие M(C) и $M(O_2)$.



а/a *б/b*

Рисунок. *Спектры поглощения модельных растворов КК-ГВ: 1 – модельный раствор, с (Si)=10 мг/дм³; 2 – модельный раствор ГВ ($c_{ФК}$=20 мг/дм³, $c_{ГК}$=5 мг/дм³); 3 – модельный раствор КК+ГВ (с (Si)=10 мг/дм³); 4 – модельный раствор КК+ГВ (с (Si)=20 мг/дм³); 5 – модельный раствор КК+ГВ (с (Si)=40 мг/дм³); pH: а) 3; б) 7*

Figure. *Absorption spectra of standardized test solutions of silicon acid-humic substance: 1 – standardized test solution, c (Si)=10 mg/dm³; 2 – standardized test solution of humic substance (c_{FA}=20 mg/dm³, c_{HA}=5 mg/dm³); 3 – standardized test solution SA+HS (c (Si)=10 mg/dm³); 4 – standardized test solution SA+HS (c (Si)=20 mg/dm³); 5 – standardized test solution SA+HS (c (Si)=40 mg/dm³); pH: a) 3; b) 7*

В табл. 2 показано, что в исследуемых водах все органические вещества представлены ФК и ГК.

В табл. 3 представлены результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах методами СФ и ААС-ЭТА. Методом СФ определяли концентрацию монокремниевой и растворенных поликремниевых кислот в исходных природных водах до и после щелочной обработки. Разработанной нами методикой ААС-ЭТА также определяли общую концентрацию и формы нахождения кремния в воде, используя метод мембранного разделения. Из табл. 3 видно, что общая концентрация кремния, установленная методиками ААС-ЭТА и СФ с предвари-

Таблица 2. *Результаты определения содержания РОВ в болотных водах Томской области (n=3; P=0,95)*

Table 2. *Results of determining dissolved organic matters (DOM) in bog waters in Tomsk region (n=3; P=0,95)*

Место отбора Sampling point	pH	Концентрация, мг/дм³, *мгО/дм³ Concentration, mg/dm³, *mgO/dm³			
		ХПК* COD	$C_{орг}$ (ХПК) C_{org} (COD)	$C_{орг}$ (фульвокислот) C_{org} (fulvic acid)	$C_{орг}$ (гуминовых кислот) C_{org} (humic acid)
Болото грядово-мочажинного комплекса (мочажина) Bog of ridge pattern (swampy hollow)	3,66	135±27	50±10	48	2,9
Болото грядово-мочажинного комплекса (гряда) Bog of ridge pattern (hummock ridge)	3,72	130±26	49±10	51	2,9
Топь верховая Raised swamp	3,75	126±25	47±9	49	2,3
Сосновое болото Pine bog	3,72	124±25	46±9	42	1,8
Сосновое болото на границе Pine bog on the boundary	3,75	132±27	50±10	46	2,4
Переходное болото Transition bog	3,80	124±25	46±9	45	1,8
р. Чая, с. Чажемто The river Chaya, selo Chazhemto	6,90	90±18	34±7	33	2,9
р. Чая, с. Подгорное The river Chaya, selo Podgornoe	7,00	91±18	34±7	35	3,5

*Примечание: *ХПК – химическое потребление кислорода; методика определения ФК и ГК не аттестована, поэтому полученный результат указывается без погрешности.*

*Note: *COD is the chemical oxygen demand; the technique for determining FA and HA is not certified therefore the result is given without error.*

Таблица 3. *Результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах Томской области (n=3; P=0,95)*

Table 3. *Results of determining overall concentration and forms of silicon in bog waters in Tomsk region (n=3; P=0,95)*

Место отбора воды Sampling point	Концентрация кремния в воде, мг/дм³ Silicon concentration in water, mg/dm³					
	СФ/SF			ААС-ЭТА/AAS-EAT		
					Физический метод – ультрафильтрация Physical method – ultrafiltration	
	Общая (деполимеризация) Total (depolymerization)	Монокремниевая кислота (мономерно-димерные и олигомерные формы) Mono-silicic acid (monomeric-dimeric and oligomeric forms)	Растворенная поликремниевая кислота (полимерные формы) Dissolved polysilicic acid (polymeric forms)	Общая (концентрация) Overall (concentration)	>0,45 мкм (высокомолекулярные полимеры) >0,45 μm (high molecular weight polymers)	<0,001мкм (монокремниевая кислота) <0,001μm (mono-silicic acid)
Болото грядово-мочажинного комплекса (мочажина) Bog of ridge pattern (swampy hollow)	5,1±0,5	2,7±0,3	2,4	5,0±0,5	2,4±0,2	3,1±0,3
Болото грядово-мочажинного комплекса (гряда) Bog of ridge pattern (hummock ridge)	5,5±0,6	3,3±0,4	2,2	5,5±0,5	2,2±0,2	3,4±0,3
Топь верховая Raised swamp	3,9±0,4	2,3±0,3	1,6	4,1±0,4	1,5±0,1	2,6±0,3
Сосновое болото Pine bog	4,6±0,5	2,7±0,3	1,9	5,2±0,5	2,1±0,2	3,1±0,3
Сосновое болото на границе Pine bog on the boundary	4,8±0,5	3,3±0,4	1,5	4,6±0,5	1,6±0,3	3,0±0,3
Переходное болото Transition bog	5,0±0,5	3,1±0,3	1,9	5,3±0,5	2,0±0,3	3,3±0,3
р. Чая, с. Чажемто The river Chaya, selo Chazhemto	8,0±0,8	5,4±0,5	2,6	8,1±0,8	2,9±0,3	5,2±0,5
р. Чая, с Подгорное The river Chaya, selo Podgornoe	10,1±0,9	8,2±0,8	1,9	10,9±1,1	2,1±0,2	8,2±0,8

Примечание: СФ – спектрофотометрия, ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электрической атомизацией.

Note: SF is the spectrophotometry; AAS-EAT is the atomic absorption spectrometry with electric atomization.

тельной обработкой NaOH, совпадает в пределах погрешности измерения. Это указывает, что весь растворенный кремний в исследуемых водах присутствует в виде монокремниевых и поликремниевых кислот. Используя физический метод разделения форм – ультрафильтрацию, получили сопоставимые данные с референтной методикой анализа – СФ определение кремния в виде желтого КМК. Показано, что растворенные поликремниевые кислоты имеют размер более 0,45 мкм и представляют собой высокомолекулярные полимеры.

Согласно данным табл. 3, рассматриваемые природные воды содержат монокремниевые (53–75 %) и поликремниевые кислоты (25–47 %).

Выводы

1. Методом спектрофотометрии в области 200–700 нм показано, что при pH≤7, кремний практически не образует устойчивых комплексов с фульво- и гуминовыми кислотами. Это обусловлено подавлением диссоциации слабокислотных функциональных групп гумусовых веществ, что препятствует комплексообразованию, а также ускоряет процесс полимеризации кремниевых кислот.
2. Проведено исследование природных вод Томской области по изучению форм нахождения кремния. Показано, что воды (pH 3,66–7,1), обогащённые органическим веществом, содержат кремний только в виде монокремниевых (мономерно-димерные и олигомерные формы) и поликремниевых кислот, представленных высокомолекулярными полимерами. Сопоставлением результатов определения кремния методами спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии проведена оценка (%) доли полимерных форм, которая достигает 47 %.
3. Показано, что для определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах, богатых органическим веществом, можно использовать разработанную методику атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией с применением физического метода разделения форм – ультрафильтрацией. Достоверность полученных данных подтверждена референтной методикой спектрофотометрического определения кремния в виде желтого кремнемолибденового комплекса.

Работа выполнена в рамках госзадания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isshiki K., Sohrin Y., Nakayama E. Form of dissolved silicon in seawater // Marine Chemistry. – 1991. – V. 32. – P. 1–8.
2. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H. Casey // Analytica Chimica Acta. – 1994. – V. 287. – P. 147–190.
3. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization // Journal of Colloid and Interface Science. – 1981. – V. 84. – № 2. – P. 379–402.
4. Ma I.F., Takahashl E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice // Plant Soil. – 1990. – V. 126. – № l. – P. 115–119.
5. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis // Russian Chemical Reviews. – 2001. – V. 70. – № 11. – P. 971–990.
6. О подвижных формах кремния в растениях / В.В. Матыченков, Е.А. Бочарникова, А.А. Кособрюхов, К.Я. Биль // Доклады Российской Академии Наук. – 2008. – Т. 418. – № 2. – С. 279–281.
7. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid // Geochim. Cosmochim Acta. – 2000. – V. 64. – № 19. – P. 275–281.
8. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах / Г.М. Варшал, Л.А. Драчева, В.И. Ксензенко, М.С. Замкина // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.
9. Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de laction des acides fulviques sur les gels silies-magnisies et les silicates magnisiens // Bull Assoc. Fr. Etude sol. – 1982. – V. – 4. – P. 241–252.
10. Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – V. 62. – № 22. – P. 3413–3428.
11. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / Е.Н. Офицеров, Г.К. Рябов, Ю.А. Убаськина, А.Б. Климовский, Е.Г. Фетюхина // Известия Самарского НЦ РАН. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 550–557.
12. Фотиев В.А. К природе водного гумуса // Доклады Академии Наук СССР. – 1971. – Т. 199. – № 1–2. – С. 198–201.
13. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdenic acid // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74. – № 4. – С. 39–41.
14. Камбалина М.Г., Пикула Н.П. Атомно-абсорбционное определение кремния в природных водах // Известия Томского Политехнического университета. – 2012. – V. 320. – № 3. – P. 120–124.
15. Fihse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS // Spectrochimica Acta. P. B. – 1984. – V. 39. – № 4. – P. 597–598.
16. Кауричев И.С. Практикум по почвоведению. – М.: Агропромиздат, 1986. – 273 с.
17. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Анализ природных вод. – М.: Недра, 1970. – 487 с.
18. ПНД Ф 14.1:2:4.190–03 Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости анализатора жидкости «Флюорат-02». – М.: Люмекс, 2003. – 24 с.
19. К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и методах ее обескремнивания / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 18–22.
20. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica // Geothermics. – 1989. – V. 18. – № 1–2. – P. 49–56.

Поступила 09.06.2014 г.

UDC 543.3:[546.28:+543.422]

RESEARCH OF THE SILICON AQUEOUS FORMS IN ORGANIC-RICH NATURAL WATER

Maria G. Kambalina,
Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Lidia N. Scvortsova,
Cand. Sc., Tomsk State University,
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Irina S. Mazurova,
Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia;
Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.
E-mail: 891a@sibmail.com

Natalia V. Guseva,
Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: guseva24@yandex.ru

Abdigali A. Bakibaev,
Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: bakibaev@mail.ru

The chemical aqueous forms of silicon in organic-rich waters have not been well studied. Such waters are widespread in Tomsk region and they contain a lot of decomposed organic matters represented by fulvic- and humic acids which give them coloration (yellow coloring) and makes it difficult to identify the total concentration and forms of silicon content. Therefore, the reliable determination of silicon content in these waters is impossible without a preliminary assessment of its forms of occurrence.

The main aim of the study *is the research of chemical aqueous forms of silicon in organic-rich waters in Tomsk region using different type of fractionation: depolymerization and ultrafiltration, as well as to choose the optimal method for determining the mass concentration of silicon and forms of its location.*

The methods used in the study: *molecular spectrophotometry, atomic absorption spectrometry – membrane filters IFAS-operating with a pore diameter of 0,45 and 0,05 microns.*

The results: *Using the model solutions and natural waters (Tomsk region) the authors have studied the influence of pH on silicon–humic matter interaction. Spectrophotometric measurements shown that silicon does not form stable complexes with fulvic and humic acids in weak-acid media (pH 3–7). Studying the natural waters of Tomsk Region it was shown that the acid waters (pH=3,66–3,80) contain only monomeric-dimeric and polymeric forms of silicic acids. The reliability of the results verified by the reference analysis technique which is called spectrophotometric determination of silicon in the form of a yellow silicon-molybdic complex.*

Key words:
Silicon, silicic acids, aqueous silicon forms, organic-rich waters, Tomsk region, molecular spectrophotometry method, atomic absorption spectrometry method with electrothermal atomization.

The research was carried out within the State task «Nauka».

REFERENCES

1. Isshiki K., Sohrin Y., Nakayama E. Form of dissolved silicon in seawater. *Marine Chemistry*, 1991, vol. 32, pp. 1–8.
2. Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Blundell N.J., Casey H. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 287, pp. 147–190.
3. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 84, no 2, pp. 379–402.
4. Ma I.F., Takahashl E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice. *Plant Soil*, 1990; vol. 126, no. l, pp. 115–119.
5. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, no. 11, pp. 971–990.
6. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A., Kosobryukhov A.A., Biel K.Ya. O podvizhnykh formakh kremniya v rasteniyakh [Mobile forms of silicon in plants]. *DAN RAN*, 2008, vol. 418, no. 2, pp. 279–281.
7. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim Acta*, 2000, vol. 64, no. 19, pp. 275–281.
8. Varshal G.M., Dracheva L.A., Ksenzenko V.I., Zamkina M.S. Kolichestvennoe opredelenie razlichnykh form kremniya v prirodnykh vodakh [Quantitative estimation of silica various forms in surface water]. *Materialy XXV gidrokhimicheskogo soveta* [Proc. XXV Hydrochemical Council]. Novocherkassk, 1972. pp. 33–35.
9. Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de laction des acides fulviques sur les gels silies-magnisies et les silicates magnisiens. *Bull Assoc. Fr.Etude sol*, 1982, vol. 4, pp. 241–252.
10. Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, no. 22, pp. 3413–3428.
11. Ofitserov E.N., Ryabov G.K., Ubaskina Yu.A., Klimovskiy A.B., Fetyukhina E.G. Kremniy i guminovye kisloty: modelirovanie vzaimodeystviy v pochve [Silicon and humic asids: modeling interactions in soil]. *Isvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 550–557.
12. Fotiev V.A. K prirode vodnogo gumusa [To nature of aquatic humus]. *DAN USSR*, 1971, vol. 199, no. 1–2, pp. 198–201.
13. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdenic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 4, pp. 39–41.
14. Kambalina M.G., Pikula N.P. Atomno-absorbtsionoe opredelenie soderzhaniy kremniya v prirodnykh vodakh [Atomic absorption determination of silicon content in natural waters]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 120–124.
15. Fihse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS. *Spectrochimica Acta. P. B*, 1984, vol. 39, no. 4, pp. 597–598.
16. Kaurichev I.S. *Praktikum po pochvovedeniyu* [Workshop on Soil Science]. Moscow, Agropromisdat Publ., 1986. 273 p.
17. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnykh vod* [Natural water analysis]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 487 p.
18. *PND F 14.1:2:4.190–03 Metodika opredeleniya bikhromatnoy okislyaemosti (khimicheskogo potrebleniya kisloroda) v probakh prirodnykh, pityevykh i stochnykh vod fotometricheskim metodom s primeneniem analizatora zhidkosti «Flyuorat-02»* [Method of determining the bichromate oxidizability in natural, drinking and wastewater by photometric method using liquid analyzer «Fluorat-2»]. Moscow, Lumeks Publ., 2003. 24 p.
19. Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V. K voprosu o metodakh opredeleniya rastvorimykh soedineniy kremniya v vode i metodakh ee obeskremnivaniya [On the issue of methods for determining silicon soluble compounds in water and the techniques of its desiliconisation]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 3, pp. 18–22.
20. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics*, 1989, vol. 18, no. 1–2, pp. 49–56.

Received: 09 June 2014.

УДК 665.632:544.344:544.47:547.52

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА Mo-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ

Коробицына Людмила Леонидовна,
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр-т Академический, 4. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Козлов Владимир Валерьевич,
канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр-т Академический, 4. E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

Восмериков Александр Владимирович,
д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН, заместитель директора по научной работе Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр-т Академический, 4. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Ужесточение вводимых санкций за сжигание природного и попутного нефтяного газов в условиях промысла диктует необходимость разработки новых технологий экологически безопасной утилизации газообразных углеводородов. Одним из рассматриваемых альтернативных методов утилизации природных углеводородных газов является процесс неокислительной конверсии метана, основного их компонента, с получением ценных ароматических углеводородов. Разработка каталитических систем этого процесса является актуальной задачей нефтегазопереработки.

***Цель работы**: исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Mo-содержащего катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.*

***Методы исследования:** синтезированы цеолиты на основе различных темплатов (гексаметилендиамин, бикарбонат аммония, полиэтиленполиамин); на основе полученных цеолитов методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком молибдена получены бифункциональные каталитические системы; методами рентгеновского структурного анализа, ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционного анализа, низкотемпературной десорбции азота, РЭМ, ТПД аммиака изучены физико-химические характеристики катализаторов; неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,9 %) проводили в установке проточного типа при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 $ч^{-1}$ и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.*

***Результаты:** С использованием наноразмерного порошка Mo получены Mo-содержащие цеолитные катализаторы для процесса неокислительной конверсии метана. Показано влияние природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолитов, на активность и стабильность Mo-содержащих катализаторов. Установлено, что наиболее высокую активность и стабильность проявляет Mo-содержащий катализатор, полученный с использованием цеолита, синтезированного с гексаметилендиамином в качестве структурообразующей добавки. Показано, что различия в каталитической активности полученных катализаторов обусловлены кислотными и структурными характеристиками цеолитов, используемых в качестве носителя для приготовления Mo-содержащих систем.*

Ключевые слова:
Неокислительная конверсия метана, цеолиты, наноразмерные порошки металлов, катализ.

Введение

Поиск путей рационального использования природных углеводородных газов, основным компонентом которых является метан, имеет актуальное значение, так как в настоящее время в России большая часть этих газов используется как топливо для получения тепла и электроэнергии или просто уничтожается путем сжигания в факельных установках на месторождениях с небольшими запасами углеводородного сырья, удаленных от основных транспортных и трубопроводных магистралей или расположенных в труднодоступных регионах страны. Особый интерес представляет процесс прямой неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды без участия кислорода. В 1993 г. китайскими учеными впервые для этого процесса был предложен молибденсодержащий катализатор на основе цеолита типа HZSM-5 [1]. В настоящее время изучению этого процесса уделяется большое внимание, т. к. разработка научных основ прямой конверсии метана в ценные химические продукты открывает возможность для создания эффективной каталитической технологии переработки природного и попутного газов. В качестве носителя для катализаторов процесса превращения метана исследован широкий круг цеолитов различного структурного типа (ZSM-8, ZSM-11, MCM-41, MCM-22, HSAPO-34, FSM-16 HY и др.) [2–6], а в качестве активных компонентов использованы следующие металлы: Mo, W, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ga и др. [7–10]. Установлено, что наиболее активными в данном процессе являются Mo/ZSM-5

катализаторы, которые получают в основном методом пропитки цеолита ZSM-5 раствором парамолибдата (гептамолибдата) аммония [11–14]. Помимо пропитки для приготовления Mo-содержащих катализаторов используют метод твердофазного синтеза, когда цеолит смешивают либо с оксидом Mo, либо с его солью, а затем прокаливают. Показано, что катализаторы, полученные твердофазным синтезом, могут быть как менее, так и более активными в процессе превращения метана в ароматические углеводороды, чем образцы, полученные методом пропитки. Основной причиной различия в активности Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных различными способами, по мнению авторов работ [15, 16], является различная локализация молибдена в цеолите. Содержание Mo в катализаторах варьируется в диапазоне от 1 до 20 %. Авторами работы [17] показана возможность использования наноразмерного порошка (НРП) Mo для приготовления Mo/ZSM-5 катализаторов, которые отличались повышенной активностью и стабильностью по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки или твердофазного смешения с обычным оксидом Mo.

Общепринятым среди исследователей считается, что Mo/ZSM-5 катализатор конверсии метана имеет бифункциональную природу, когда активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита [18]. Поэтому природа цеолита, используемого в качестве носителя для приготовления Mo/ZSM-5 катализатора, содержание модифицирующего элемента и способ приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность и стабильность в данном процессе [19, 20].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Mo-содержащего катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Экспериментальная часть

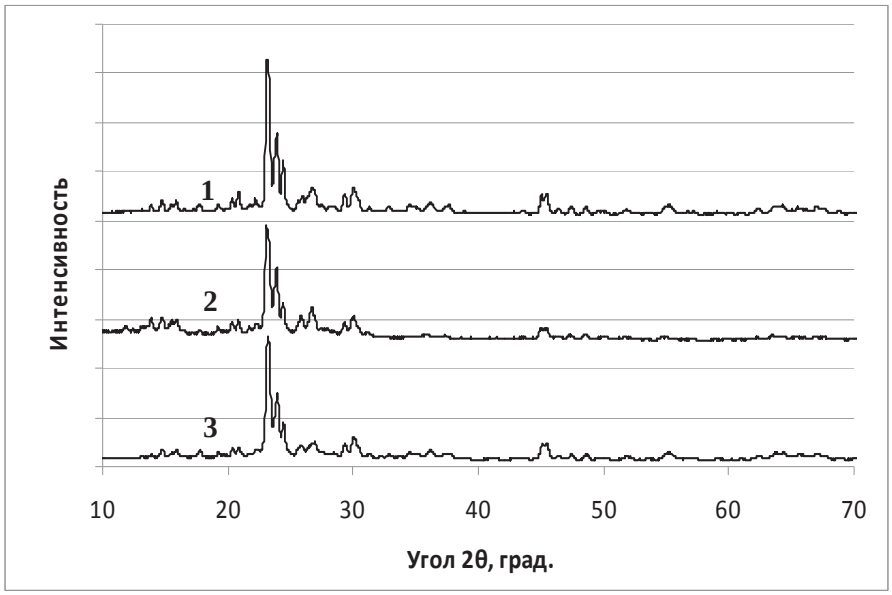
Высококремнеземные цеолиты с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3=40 были получены методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей согласно методике, подробно описанной в работе [21]. В качестве структурообразующей добавки (темплата) использовались гексаметилендиамин (ГМДА), бикарбонат аммония (БКА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). Реакционный гель соответствовал составу: $17{,}5Na_2O\cdot(6{,}1–9{,}3)R\cdot40SiO_2\cdot(2500–3000)H_2O$, где R – темплат. Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах в течение 1–6 суток при температуре 175 °С. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и сушили при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплата полученные образцы прокаливали при 560 °С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Перевод цеолитов в активную Н-форму осуществляли декатионированием 25 %-ым водным раствором NH_4Cl в течение 2 ч при 90 °С с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550 °С в течение 6 ч. Качество полученных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры синтезированных цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 2000–400 $см^{-1}$. Степень кристалличности цеолитов определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [22]. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10–70 градусов. Химический состав цеолитов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Philips». Оценку параметров пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020) («Micromeritics», США). Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ). Электронно-микроскопические исследования морфологии кристаллов цеолитов проводили с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420. Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию.

Катализаторы 4,0 % Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения Н-форм синтезированных цеолитов с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [23]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 540 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

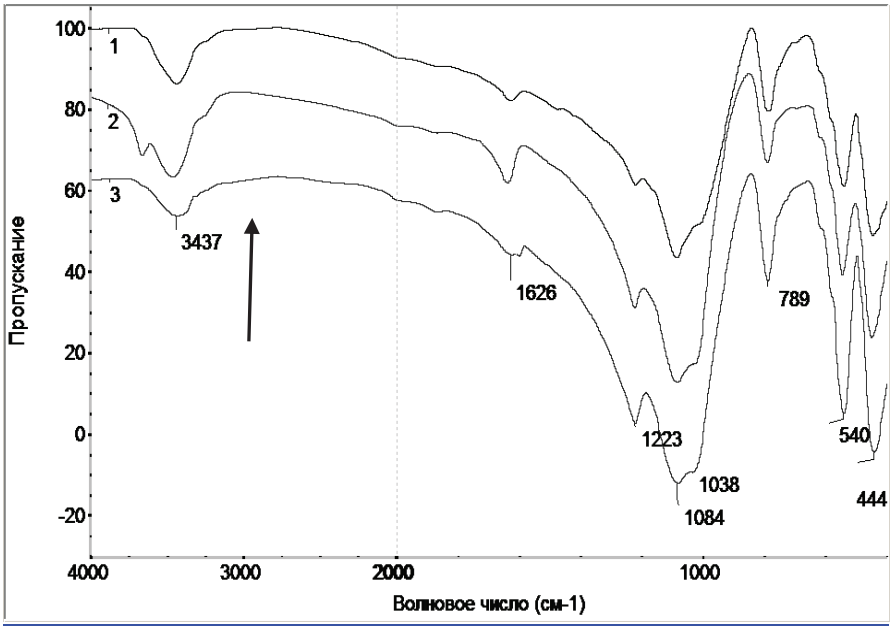
Процесс неокислительного превращения метана (степень чистоты 99,9 %) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 $ч^{-1}$. Объём загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1,0 $см^3$, размер его гранул – 0,5–1,0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками. По данным рентгеноструктурного анализа, все образцы соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 и принадлежат к ромбической сингонии [24].



а/a



б/b

Рис. 1. *Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) цеолитов, синтезированных с ПЭПА (1), БКА (2) и ГМДА (3)*

Fig. 1. *X-ray patterns (a) and IR-spectra (b) of zeolites synthesized with polyethylenepolyamine (1), ammonium bicarbonate (2) and hexamethylenediamine (3)*

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области 550–560 см$^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [SiO_4] и [AlO_4] каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита. Степень кристалличности образцов оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см$^{-1}$ [22], которая изменялась от 85 до 100 % (табл. 1). Таким образом, несмотря на то, что продолжительность синтеза и структурообразующие добавки, используемые при синтезе цеолитов, были различны, все полученные образцы относятся к типу цеолита ZSM-5. В то же время цеолит, полученный с использованием гексаметилендиамина, имеет более высокую степень кристалличности по сравнению с образцами, полученными с бикарбонатом аммония и полиэтиленполиамином.

В табл. 1 представлены характеристики Н-форм цеолитов, полученных с использованием различных структурообразователей. Как видно из

приведенных данных, синтезированные цеолиты близки по химическому составу и характеризуются низким содержанием оксида натрия, что очень важно для катализаторов. В то же время цеолит, полученный с использованием ГМДА, имеет более высокую удельную поверхность, объем и средний радиус пор, а также статическую емкость по используемым веществам по сравнению с цеолитами, полученными с БКА и ПЭПА.

Таблица 1. *Характеристики цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками*

Table 1. *Characteristics of zeolites synthesized with different structure-forming additives*

Темплат Template Химический состав, мас. % Chemical composition, % wt.	ГМДА Hexamethylenediamine (HMDA)	БКА Ammonium bicarbonate (ABC)	ПЭПА Polyethylenepolyamine (PEPA)
Na_2O	0,01	0,05	0,05
Al_2O_3	4,3	4,8	4,3
SiO_2	93,1	91,8	94,6
Другие оксиды*, мас. % Other oxides, % wt.	2,59	3,35	1,05
Удельная поверхность, $м^2/г$ Specific surface, m^2/g	450	423	394
Объем пор, $см^3/г$ Porosity, cm^3/g	0,182	0,164	0,166
Средний радиус пор, Å Pore mean radius, Å	12,6	11,4	12,5
Статическая емкость, $см^3/г$: Static capacity, cm^3/g:			
• по воде • water	0,07	0,08	0,07
• по бензолу • benzene	0,17	0,15	0,15
• по гептану • heptane	0,21	0,20	0,19
Степень кристалличности, % Crystallinity, %	100	85	90

**В составе цеолитов в небольших количествах присутствуют MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MnO, TiO_2, P_2O_5.*

**Zeolites contain small amounts of MgO, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MnO, TiO_2, P_2O_5.*

Исследования кислотных свойств цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, показали, что на термодесорбционных кривых имеются два пика с четко выраженными температурными максимумами, указывающими на наличие двух типов активных центров. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что сила и концентрация кислотных центров полученных цеолитов различна и зависит от типа используемого структурообразователя.

Образцы, синтезированные с ГМДА и ПЭПА, характеризуются более низкой силой и концентрацией кислотных центров обоих типов по сравнению с цеолитом, синтезированным с БКА. Причем концентрация сильных кислотных центров, которые обычно относят к Бренстедовским центрам, синтезированного с БКА цеолита составляет 469 мкмоль/г, что значительно выше, чем для образцов, синтезированных с ГМДА (264 мкмоль/г) и ПЭПА (236 мкмоль/г). Таким образом, различия в кислотных характеристиках цеолитов обусловлены природой структурообразующей добавки, которая оказывает влияние на характер гидролиза источника алюминия, и определяет состояние и распределение атомов алюминия в каркасе цеолитов, что, в конечном итоге, сказывается на их каталитических свойствах.

Таблица 2. *Кислотные характеристики цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками*

Table 2. *Acid features of zeolites synthesized with different structure-forming additives*

Темплат Template	$T_{макс.}$, °C T_{max}, °C		Концентрация, мкмоль/г Concentration, mkmole/g		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
ГМДА/ HMDA	195	440	681	264	945
БКА/ABC	210	460	1016	469	1485
ПЭПА/PEPA	175	440	719	236	955

Примечание: T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно.

Note: T_I, T_{II} are the temperatures of maximums of low- and high-temperature peaks on thermal desorption curves; C_I, C_{II} и C_Σ are the concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively.

Из электронно-микроскопических снимков синтезированных цеолитов, представленных на рис. 2, видно, что форма и размер образующихся кристаллов заметно отличаются и зависят от природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолитов. Так, частицы цеолита, полученного с использованием ГМДА, довольно однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов с размерами от 3 до 8 мкм. При использовании в качестве структурообразующей добавки бикарбоната аммония наблюдается образование изолированных хорошо ограненных кристаллов в форме гексагональной призмы с размерами граней 3×4×5 мкм, а также присутствует небольшое количество пластинчатых кристаллов в виде гексагональных призм с высотой 0,1×0,2 мкм. Кристаллы цеолита, полученные с использованием ПЭПА, неоднородны по своему составу и имеют меньшие размеры по сравнению с размерами кристаллов цеолитов, полученных с использованием ГМДА и БКА. Таким образом, природа структурообразователя, используемого в синтезе цеолитов, оказывает существенное влияние на размер и морфологию их кристаллов.

Для получения Mo/ZSM-5 катализаторов используют различные способы введения Mo в цеоли-

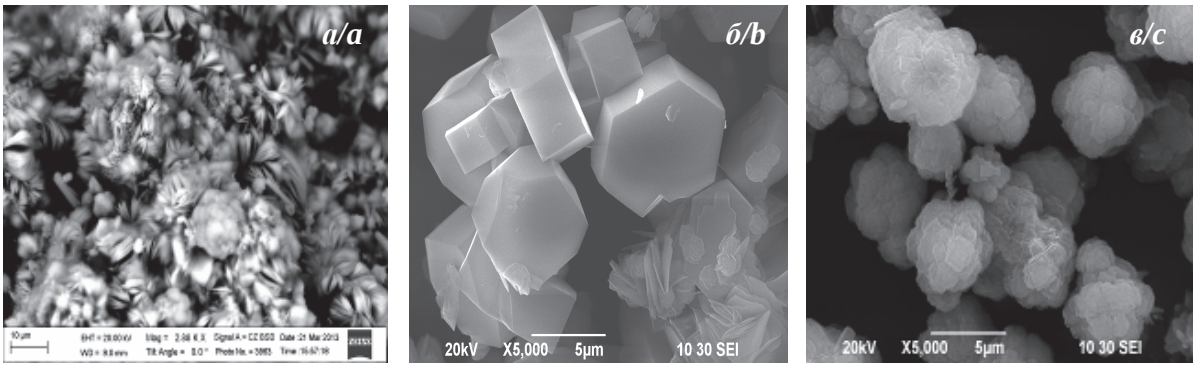


Рис. 2. *Электронно-микроскопические снимки цеолитов, синтезированных с ПЭПА (а), БКА (б) и ГМДА (в)*

Fig. 2. *Electron micrographs of zeolites synthesized with PEPA (a), ABC (b) and HMDA (c)*

тную матрицу. Однако имеющиеся в литературе данные о преимуществах тех или иных условий приготовления каталитических систем весьма противоречивы. В начальный период реакции степень превращения метана при 750 °С может изменяться от 6 до 15 % [13]. Ранее нами было показано, что использование НРП Mo для приготовления катализаторов позволяет существенно снизить время индукционного периода реакции конверсии метана и повысить активность катализаторов по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки. Установлено, что оптимальное количество НРП Mo, необходимое для приготовления катализатора, составляет 4,0 мас. % [17]. В результате термообработки механической смеси цеолита и НРП Mo в атмосфере воздуха молибден полностью окисляется до MoO_3, который затем в условиях проведения процесса восстанавливается метаном до Mo_2C. Считается, что активной фазой Mo-содержащего цеолитного катализатора является карбид Mo, на котором происходит первоначальная активация метана с образованием (CH_x)-поверхностных частиц, и кислотные центры самого цеолита, на которых происходит олигомеризация, дегидроциклизация и конденсация промежуточных продуктов с образованием преимущественно бензола и нафталина.

Электронно-микроскопические исследования и данные рентгеноструктурного анализа образцов Mo/ZSM-5 свидетельствуют о том, что структура цеолита не претерпевает заметных изменений в результате его модификации наноразмерным порошком Mo, а кристалличность несколько снижается.

Результаты испытаний Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе конверсии метана приведены на рис. 3. Максимальная конверсия метана (16,1 %) наблюдается на катализаторе Mo/ZSM-5, полученном на основе цеолита, синтезированного с ГМДА, а минимальная (11,3 %) – на цеолите, синтезированном с ПЭПА (рис. 3, *а*). Причем катализаторы характеризуются более медленным снижением своей активности со временем работы по сравнению с образцом, синтезированным с использованием БКА. Различия в каталитической активности и стабильности связаны как с кислотными характеристиками цеолитов, используемых для приготовления Mo-содержащих систем, так и с различиями в размере и морфологии цеолитных кристаллов. Цеолит, синтезированный с БКА, характеризуется наибольшей силой и концентрацией высокотемпературных кислотных центров, что приводит к быстрому зауглероживанию его поверхности и потере активности.

Анализ состава образующихся газообразных продуктов конверсии метана показывает, что их качественный состав не зависит от природы структурообразователя, используемого для синтеза цеолита. Основными продуктами являются этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1,2 % (рис. 3, *б*). С ростом продолжительности процесса выход этих углеводородов увеличивается, достигая максимальных значений в интервале времени реакции 220–300 мин., затем образование этана и этилена снижается. Максимальное количество газообразных углеводородов образуется на Mo-содержащем цеолите, синтезированном с БКА.

В составе жидких продуктов конверсии метана содержатся ароматические углеводороды, преимущественно, бензол и нафталин, причем доля бензола превышает количество нафталина (рис. 3, *в*, *г*). Соотношение бензол/нафталин изменяется со временем реакции в широких пределах, однако в большинстве случаев оно близко к 2. Наибольшее количество бензола на всех исследуемых катализаторах образуется в первые 20 минут реакции, после чего его концентрация постепенно снижается. Наибольшее количество нафталина в начале процесса образуется на Mo-содержащем цеолите, полученном с БКА. В ходе протекания процесса количество образующегося нафталина снижается на всех образцах, но наиболее резко это происходит на модифицированном цеолите, синтезированном с БКА.

Заключение

Таким образом, установлено, что природа структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолита, оказывает существенное влияние на его физико-химические и кислотные характеристики, а также на каталитические свойства си-

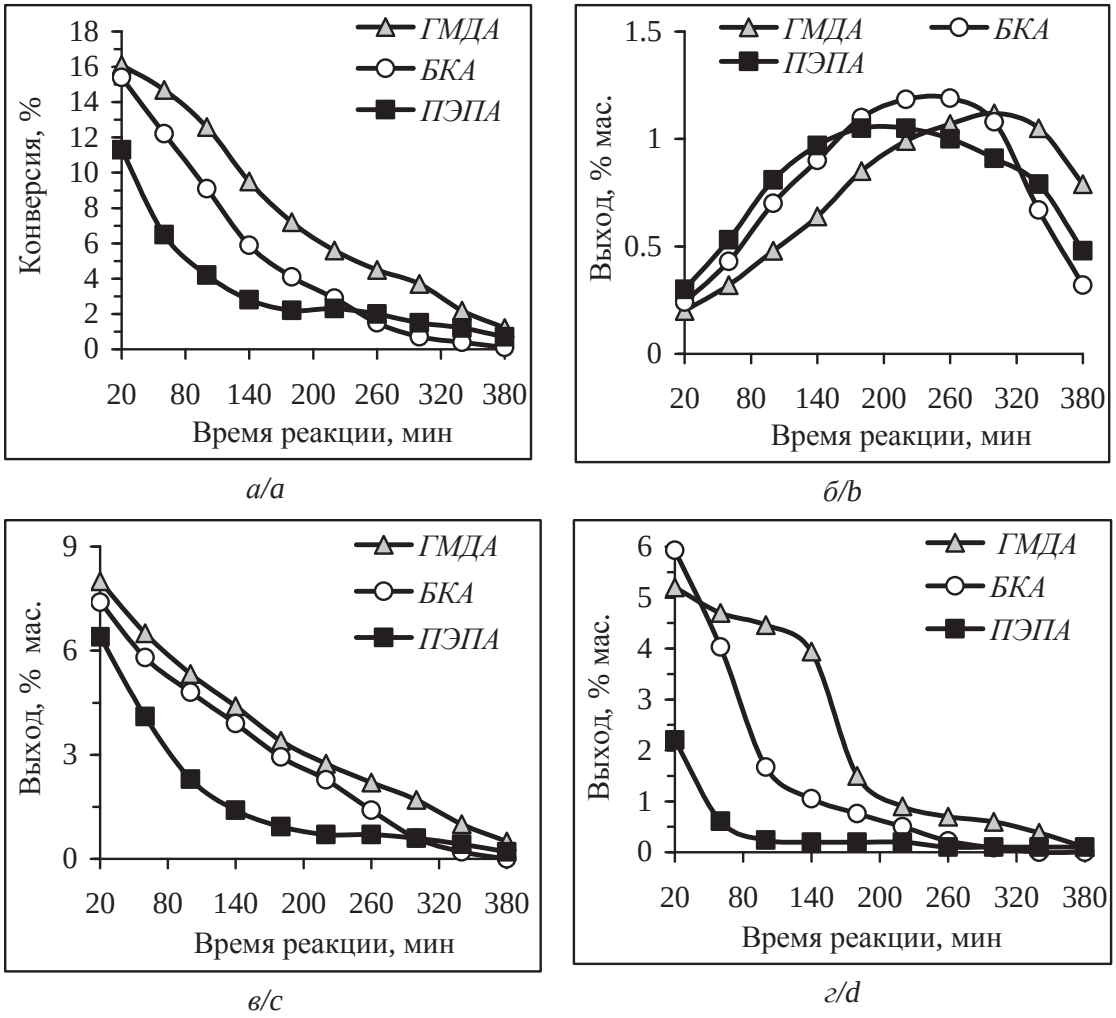


Рис. 3. *Изменение конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), выхода бензола (в) и нафталина (г) со временем работы Mo-содержащих цеолитов, полученных с использованием различных структурообразующих добавок*

Fig. 3. *Change in conversion of methane (a), total yield of ethane and ethylene (b), yielde of benzene © and naphthalene (d) at functioning of Mo-containing zeolites prepared while using different structure-forming additives*

стемы, приготовленной на основе цеолита и НРП молибдена, в процессе неокислительной конверсии метана. Наиболее высокую активность и стабильность в реакции ароматизации метана проявляет Mo-содержащий катализатор, полученный на основе цеолита, синтезированного с гексаметилендиамином, а наименьшую активность и стабильность проявляет катализатор, полученный на основе цеолита, синтезированного с полиэтиленполиамином в качестве структурообразователя.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions / L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu // Catal. Lett. – 1993. – V. 21. – P. 35–41.
2. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites / C.-L. Zang, S. Li, Y. Yuan, W.-X. Zhang, T.-H. Wu, L.-W. Lin // Catal. Lett. – 1998. – V. 56. – P. 207–213.
3. Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 252. – № 2. – P. 315–329.
4. Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // Appl. Catal. A: General. – 1999. – V. 188. – P. 53–67.
5. Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts / S.-T. Wong, Y. Xu, W. Liu, L. Wang, X. Guo // Appl. Catal. A: General. – 1996. – V. 136. – № 1. – P. 7–17.
6. Nagai M., Nishibayashi T., Omi S. Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 253. – P. 101–112.
7. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на W-содержащих пентасилах / А.В. Восмериков,

Г.В. Ечевский, Л.Л. Коробицына, Н.В. Арбузова, Е.Г. Коденев, Л.М. Величкина, С.П. Журавков // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – № 3. – С. 432–437.
8. Tan P.L., Au C.T., Lai S.Y. Methane dehydrogenation and aromatization over 4 wt. % Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant // Catal. Lett. – 2006. – V. 112. – P. 239–245.
9. Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated HZSM-5 catalysts / J.-F. Liu, L. Jin, Y. Liu, Y.-S. Qi // Catal. Lett. – 2008. – V. 125. – P. 352–358.
10. Nor Aishah Saidina Amin, Didi Dwi Anggoro. Characterization and activity of Cr, Cu and Ga modified ZSM-5 for direct conversion of methane to liquid hydrocarbons // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2003. – V.12. – P.123–134.
11. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst / L. Chen, L. Lin, Z. Xu, X. Li, T. Zhang // J. Catal. – 1995. – V. 157. – № 1. – P. 190–200.
12. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts / Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, M. Xie // Catal. Lett. – 1995. – V. 30. – P. 135–149.
13. Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene // J. Catal. – 1997. – V. 169. – № 1. – P. 347–358.
14. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts / F. Solymosi, A. Csereny, A. Szoke, T. Bansagi, A. Oszko // J. Catal. – 1997. – V. 165. – № 2. – P. 150–161.
15. Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM5: Structure of molybdenum species in working catalysts // J. Phis. Chem. B. – 2001. – V. 105. – № 2. – P. 506–513.
16. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. Catalytic Characterization / B.M. Weskhuysen, D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford // J. Catal. – 1998. – V. 120. – № 2. – P. 338–346.
17. Способ получения молибденсодержащих цеолитных катализаторов неокислительной конверсии метана: пат. РФ № 2271863 C1; заявл. 16.08.04; опубл. 20.03.06. – Бюл. № 8 (II ч.). – 4 с.
18. Su L., Xu Y., Bao X. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2002. – V. 11. – P. 18–27.
19. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана / Н.А. Мамонов, Е.В. Фадеева, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов, Л.М. Кустов, С.А. Алхимов // Успехи химии. – 2013. – № 82 (6). – С. 567–585.
20. Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology / S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao // J. of Energy Chemistry. – 2013. – V. 22. – P. 1–20.
21. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 10. – С. 32–35
22. Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda J. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1989. – V. 44. – P. 147–154.
23. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1988. – 200 с.
24. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 82 с.

Поступила 10.06.2014 г.

UDC 665.632:544.344:544.47:547.52

NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION OVER Mo-CONTAINING ZEOLITES

Lyudmila L. Korobitsyna,
Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademichesky prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Vladimir V. Kozlov,
Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademichesky prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

Aleksandr V. Vosmerikov,
Dr. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademichesky prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

The regulations on burning natural and oil-gas in the production site are becoming more severe, which calls for new environmentally-friendly technologies of recycling gaseous hydrocarbons. An alternative method of natural gas utilization is a non-oxidative conversion of methane, the main natural gas component, into useful aromatic hydrocarbons. The development of new catalytic systems for conversion is an urgent task for oil and gas industry.

The aim of the work *is to study the effect of the process of producing ZSM-5 structure zeolite being used as a support for preparing Mo-containing catalyst on its physical-chemical and catalytic properties in non-oxidative conversion of methane into aromatic hydrocarbons.*

Methods of investigation: *the zeolites under study were synthesized using different templates (hexamethylenediamine, ammonium bicarbonate, and polyethylenepolyamine). The bifunctional catalytic systems were produced from the resulting zeolites by dry mechanical mixing with nano-sized electroexplosive molybdenum powders. Their physical-chemical characteristics were investigated by the methods of X-ray structure analysis, IR- spectroscopy, atomic absorption analysis, low-temperature nitrogen desorption, SEM and temperature-programmed desorption of ammonia. The non-oxidative conversion of methane (99,9 % purity) was performed in a flow reactor at 750 °C at a feed space velocity of 1000 h^{-1} and atmospheric pressure. The reaction products were analyzed by gas chromatography.*

Results: *The Mo-containing zeolite catalysts for non-oxidative methane conversion have been produced using nano-sized Mo powder. The paper demonstrates the effect of the nature of the structure-forming additive used in the synthesis of zeolites on the activity and stability of Mo-containing catalysts. It was found out that the highest activity and stability were exhibited by the Mo-containing catalyst prepared using a zeolite synthesized with hexamethylenediamine (GMDA) as a structure-forming additive. It was shown that the differences in catalytic reactivity of the resulting catalysts are caused by the acid and structural characteristics of the zeolites used as carriers for preparing Mo-containing systems.*

Key words:
Non-oxidative methane conversion, zeolites, metal nanopowders, catalysis.

The paper was supported by the program of the RAS Presidium (project no. 24.44).

REFERENCES

1. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Lett.*, 1993, vol. 21, pp. 35–41.
2. Zang C.-L., Li S., Yuan Y., Zhang W.-X., Wu T.-H., Lin L.-W. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. *Catal. Lett.*, 1998, vol. 56, pp. 207–213.
3. Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 2003, vol. 252, no. 2, pp. 315–329.
4. Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Appl. Catal. A: General*, 1999, vol. 188, pp. 53–67.
5. Wong S.-T., Xu Y., Liu W., Wang L., Guo X. Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 1996, vol. 136, no. 1, pp. 7–17.
6. Nagai M., Nishibayashi T., Omi S. Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion. *Appl. Catal. A: General*, 2003, vol. 253, pp. 101–112.
7. Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L., Arbuzova N.V., Kodenev E.G., Velichkina L.M., Zhuravkov S.P. Neokislitelnaya konversiya metana v aromaticheskie uglevodorody na W-soderzhaschih pentasilakh [Nonoxidizing conversion of methane into aromatic hydrocarbons on W-containing pentasils]. *Kinetika i kataliz*, 2007, vol. 48, no. 3, pp. 432–437.
8. Tan P.L., Au C.T., Lai. S.Y. Methane dehydrogenation and aromatization over 4 wt. % Mn/HZSM-5in the absence of an oxidant. *Catal. Lett.*, 2006, vol. 112, pp. 239–245.
9. Liu J.-F., Jin L., Liu Y., Qi Y.-S. Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated HZSM-5 catalysts. *Catal. Lett.*, 2008, vol. 125, pp. 352–358.
10. Nor Aishah Saidina Amin, Didi Dwi Anggoro. Characterization and activity of Cr, Cu and Ga modified ZSM-5 for direct conversion of methane to liquid hydrocarbons. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2003, vol. 12, pp. 123–134.
11. Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *J. Catal.*, 1995, vol. 157, no. 1, pp. 190–200.
12. Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.*, 1995, vol. 30, pp. 135–149.

13. Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *J. Catal.*, 1997, vol. 169, no. 1, pp. 347–358.
14. Solymosi F., Csereny A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *J. Catal.*, 1997, vol. 165, no. 2, P. 150–161.
15. Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM5: Structure of molybltnum species in working catalysts. *J. Phis. Chem. B.*, 2001, vol. 105, no. 2, pp. 506–513.
16. Weskhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. Catalytic Characterization. *J. Catal.*, 1998, vol. 120, no. 2, pp. 338–346.
17. Vosmerikov A.V., Arbuzova N.V., Korobitsyna L.L., Echevskii G.V., Kodenev E.G., *Sposob polucheniya molibdensoderzhashchikh tseolitnykh katalizatorov neokislitelnoy konversii metana* [The method of obtaining Mo-containing zeoilte catalysts of nonoxidizing conversion of methane]. Patent RF no. 2271863 S1, 2006.
18. Su L., Xu Y., Bao X. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2002, vol. 11, pp. 18–27.
19. Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoryev D.A., Mikhailov M.N., Kustov L.M., Alkhimov S.A. Metal-tseolitnye katalizatory degidroaromatizatsii metana [Metal-zeolite catalysts of methane dehydroaromatization]. *Uspekhi khimii*, 2013, no. 82 (6), pp. 567–585.
20. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. of Energy Chemistry*, 2013, vol. 22, pp. 1–20.
21. Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Sintez, kislotnye i kataliticheskie svoystva vysokokremnezemnykh tseolitov tipa ZSM-5 [Synthesis, acidic and catalytic properties of high-silica zeolites of ZSM-5 type]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2005, no. 10, pp. 32–35
22. Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda J. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1989, vol. 44, pp. 147–154.
23. Gusev A.I. *Nanokristallicheskie materially: metody polucheniya i svoistva* [Nano-crystalline materials: methods of obtaining and properties]. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 1988. 200 p.
24. Brek D. *Tseolitovye molekulyarnye sita* [Zeolite molecular sieves]. Moscow, Mir Publ., 1976. 82 p.

Received: 10 June 2014.

УДК 553.971: 547.9

ВЛИЯНИЕ ИСТОЧНИКА И УСЛОВИЙ ТОРФОНАКОПЛЕНИЯ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ СОСТАВ БИТУМИНОЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОРФА НА ПРИМЕРЕ ДВУХ НИЗИННЫХ БОЛОТ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Серебренникова Ольга Викторовна,
д-р хим. наук, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30; заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: ovs49@yahoo.com

Стрельникова Евгения Борисовна,
канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Прейс Юлия Ивановна,
канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геоинформационных технологий Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3. E-mail: preisyui@rambler.ru

Дучко Мария Александровна,
аспирант лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: maria.duchko@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения сведений о составе органического вещества торфа различного вида, о направленности его изменения в диагенезе в связи с возможным использованием торфа в качестве альтернативного источника углеводородов и как потенциального предшественника угля и нефти.
***Цель работы**: охарактеризовать особенности состава битуминозных компонентов торфяных образцов, сформированных в болотах, различающихся наземными растительными сообществами и средой отложения торфа.*
***Методы исследования:** хроматомасс-спектрометрия.*
***Результаты:** установлены различия и общие черты в составе органических соединений экстрактов низинного, преимущественно древесного торфа, накапливавшегося в кислых (болото Темное) и щелочных (болото Кирек) условиях. Среди н-алканов всех исследованных образцов торфа преобладают гомологи C_{23}, C_{25}, C_{27} и C_{29} с максимальным содержанием C_{27}. Близкий состав зафиксирован для н-алкан-2-онов. Среди жирных кислот в торфе доминирует пальмитиновая кислота, в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая и лауриновая кислоты. Тритерпеноиды включают производные лупена, олеанена, гопана и гопена, дитерпеноиды – нафтеновые, нафтеноароматические и ароматические углеводороды, образованные в результате преобразования абиетиновой кислоты и ее моноароматического аналога, а также лабдены. Стероиды представлены стеролами, станолами, станонами и стенонами. Низинный торф, отлагавшийся в среде с более высокими значениями pH, характеризуется пониженным содержанием суммы биомаркеров, при этом более высокими отношениями стероидов к тритерпеноидам. Щелочные условия накопления и преобразования ОВ в процессе диагенеза способствуют сохранению в торфе ациклических и циклических кислот, препятствуя их этерификации, а также сохранению стеролов, ограничивая образование из них стенонов и станонов. В кислых условиях в торфе происходит активная этерификация особенно циклических кислот, образование кетопроизводных тритерпеноидов, одновременно кислая среда способствует гидрированию ненасыщенных трициклических структур. С ростом содержания в исходной биомассе растений хвойных пород в торфе резко возрастает содержание сескви- и дитерпеноидов, увеличивается содержание токоферолов, фитола и его производных, а в составе н-алканов и н-алкан-2-онов – C_{23} и C_{25} гомологов, снижается относительное содержание высокомолекулярных гомологов пальмитиновой кислоты и ее этилового эфира, исчезают производные холестерола, тритерпеновые и стероидные спирты.*

Ключевые слова:
Условия торфонакопления, битуминозные компоненты торфа, н-алканы, н-алканоны, н-альдегиды, жирные кислоты и их эфиры, сескви-, ди и тритерпеноиды, стероиды.

Введение

Исследование состава биомаркеров – органических соединений, присутствующих в современных и ископаемых осадках и сохранивших структурные особенности своих биологических предшественников, позволяет проследить направленность эволюции органического вещества (ОВ) при переходе из био- в геосферу и его последующей трансформации в толще горных пород. Сведения об индивидуальном составе битуминозных компонентов торфа могут помочь в выявлении особенностей диагенетического этапа в изменении ОВ преимущественно наземного генезиса. Это, в свою очередь, будет способствовать разработке новых химических параметров для генетической классификации ископаемого ОВ и уточнению палеогеографических реконструкций по составу биомаркеров, проводимых для диагностики нефтематеринских отложений при поиске месторождений нефти.

Данные об индивидуальном составе отдельных классов биомаркеров в битуминозных компонентах торфа ряда месторождений Китая, Испании, Тибета, приведенные в [1–6], а также Западной Сибири [7–11] продемонстрировали значительные различия в их химическом составе. Было показано, что совокупность таких факторов, как источник ОВ, условия его накопления и степень разложения оказывают существенное влияние на химический состав торфа [7, 12]. Но наложение различных факторов (состав исходной биомассы, условия накопления и степень разложения) не позволило выявить влияние каждого из них на направленность трансформации ОВ в тех или иных обстановках.

В настоящей работе для определения влияния на индивидуальный состав битуминозных компонентов торфа источника ОВ и условий его накопления были исследованы образцы торфа двух низинных болот Томской области, различающихся наземными растительными сообществами и средой отложения торфа при близких значениях степени его разложения.

Материалы и методы исследования

Болото Кирек находится в Обь-Томском междуречье, на надпойменной песчаной террасе р. Обь, занимает юго-восточный берег озера Кирек (56°11' с.ш., 84°23' в.д.). Растительность представлена эвтрофным сосново-кедрово-елово-березовым болотнотравно-вейниково-кочкарноосоковым фитоценозом. Торфяная залежь глубиной 1,65 м низинная лесная, сложена в основном древесным торфом с прослойками древесно-травяного торфа. В древесном торфе основной части залежи преобладают остатки хвойных пород, примесь образуют кочкарные (Carex cespitosa, C. appropinquata) и корневищные (C. lasiocarpa) осоки. Нижние слои залежи образованы остатками березы, осок и вахты, с примесью рогоза, хвоща, гипновых мхов. Торф средней степени разложения ($R_{ср}$ 32 %) и нормальной зольности ($A_{ср}$ 12,7 %). Торфяная залежь сформировалась на слое высокозольного карбонатного сапропеля, подтапливалась и периодически затапливалась водами озера. Воды озера слабощелочные (pH 8,9) гидрокарбонатного класса, группы кальция [13]. Торф отлагался в нейтральной (pH 6,3–7,0), богатой карбонатами кальция среде.

Низинный участок болота Темное расположен в Обь-Чулымском междуречье, на надпойменной террасе р. Томь (56°56' с.ш., 84°39' в.д.). Слабопроницаемые суглинки, подстилающие торфяные отложения, являются водоупором для болотных вод, которые являются ультрапресными с pH от 3,5 до 6,7. Современная растительность обследованных окраинных участков болота Темное преимущественно лиственная (березовые и ивовые вейниково-осоковые фитоценозы). Торф на этом участке накапливался в кислой (pH 4,5–5,1) среде. Торфяные залежи низинные лесо-топяные и лесные, сложены древесно-травяным и древесным торфом средней степени разложения (25–40 %) и повышенной зольности (21–43 %). В поверхностных слоях торфа преобладают древесные остатки березы и ивы, в более глубоких слоях – хвойных пород.

Ботанический состав торфа анализировали микроскопическим методом [14], степень разложения (R) – методом центрифугирования [14], зольность и кислотность определяли по методикам Инсторфа [12], используя для анализа кислотности pH-метр 150МА.

Органические компоненты выделяли из торфа экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе при 60 °С. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава экстрактивных веществ осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Применяли колонку кварцевую аналитическую капиллярную фирмы «Thermo Scientific» длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой TR-5MS и толщиной пленки 0,25 мкм. Условия хроматографирования: изотермический режим при 80 °С в течение 2 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 4 °С/мин до 300 °С и выдержкой при конечной температуре 30 мин; газ-носитель – гелий. Температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Хроматограммы органических компонентов получали по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию индивидуальных соединений проводили компьютерным поиском в библиотеке Национального Института Стандартов NIST-05, по литературным данным и реконструкцией структур по характеру ионной фрагментации при электронном ударе. Содержание отдельных структур определяли по площади соответствующих пиков на хроматограммах с использованием внутреннего стандарта (дейтероаценафтена $C_{12}D_{10}$) и поправочных коэффициентов, определенных для каждого класса соединений.

Обсуждение результатов

В исследованных образцах торфа идентифицированы представители *н*-алканов, аренов, жирных кислот и их эфиров, *н*-алканонов, *н*-альдегидов, ациклических, а также би-, три, тетра- и пентациклических изопреноидов и токоферолов (табл. 1).

Таблица 1. *Содержание отдельных групп органических соединений в образцах низинного торфа*

Table 1. *Content of certain groups of organic compounds in fen peats*

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Temnoe		
Индекс образца Sample index	К-25	К-100	К-130	К-150	Т-5	Т-15	Т-25
Глубина, см Depth, cm	25	100	130	150	5	15	25
pH	6,3	6,6	6,4	6,3	5,0	5,1	4,5
Содержание, мкг/г сухого торфа Content, μ/g of dry peat							
н-Алканы *n*-alkanes	9,26	3,30	2,10	4,34	12,4	78,7	54,8
Арены Arenes	0,04	0,05	0,02	0,01	0,14	0,14	0,23
Жирные кислоты Fatty acids	1,26	0,25	0,43	0,46	1,65	1,94	6,68
Эфиры жирных кислот Fatty acid ether	0,19	0,06	0,03	0,03	2,06	23,74	11,0
н-Алкан-2-оны *n*-alkane-2-ons	0,68	0,21	0,29	0,1	1,31	18,6	14,4
н-Альдегиды *n*-aldehydes	0,58	0,23	0,29	0,63	1,40	5,08	4,37
Ациклические изопреноиды Acyclic isoprenoids	0,85	0,30	0,08	0,15	1,68	2,38	2,6
Сесквитерпеноиды Sesquiterpenoids	3,45	3,70	0,08	0,63	0,83	1,41	3,21
Дитерпеноиды Diterpenoids	20,7	22,4	0,87	0,27	1,84	14,5	15,3
Стероиды Steroids	0,53	0,58	0,45	1,16	3,59	15,6	4,37
Тритерпеноиды Triterpenoids	0,24	0,16	0,12	0,42	1,94	8,90	4,77
Токоферолы Tocopherols	0,09	0,02	0,18	0,45	0,76	5,55	2,59
Сумма *Total*	*37,87*	*31,26*	*4,94*	*8,65*	*29,6*	*176,54*	*124,32*

В образцах низинного кислого торфа болота Темное в максимальном количестве присутствуют *н*-алканы (табл. 1). Среди остальных идентифицированных групп органических соединений высока концентрация эфиров жирных кислот, алканонов и дитерпеноидов, а в приповерхностном слое – стероидов. В образцах торфа болота Кирек *н*-алканы преобладают только в нижней части исследованного разреза, а в торфе, где среди древесных остатков высока доля хвойных, доминируют дитерпеноиды. Это согласуется с общепринятым взглядом на происхождение дитерпеноидов в осадках, которое связывают преимущественно со смолой хвойных растений [15]. Вверх по разрезу наблюдается постепенное увеличение содержания этих соединений. Параллельно возрастает содержание сесквитерпеноидов, характерных для живицы хвойных пород, а также токоферолов и ациклических изопреноидов – фитола и его производных. Сквален, присутствующий а торфе болота Кирек в весьма низкой концентрации (0,02–0,04 мкг/г), распределен по разрезу достаточно равномерно.

В образцах торфа болота Темное содержание ди- и сесквитерпеноидов мало в приповерхностном слое торфа, что находится в соответствии с малой долей хвойных растений, произрастающих в настоящее время на этом участке. Содержание токоферолов, фитола и его производных при приближении к поверхности также снижается, а вот концентрация сквалена постепенно возрастает от 0,1 до 1,3 мкг/г.

Содержание стероидов, присутствующих в большинстве живых организмов, в торфе болота Кирек максимально в нижней части исследованного разреза (1,5 м), в торфе болота Темное зона повышенного содержания стероидов зафиксирована на глубине 0,15 м. При этом величина отношения суммы стероидов к тритерпеноидам, используемая как один из параметров генетической типизации ископаемого ОВ, в щелочной обстановке болота Кирек выше, чем в кислой среде болота Темное.

Наряду с отмеченными особенностями, в целом кислый торф болота Темное, за исключением приповерхностного слоя, характеризуются повышенным содержанием суммы всех идентифицированных соединений по сравнению с торфом болота Кирек.

Параметры состава ***н*-алканов** широко используют для реконструкции влажности палеоклимата [16–18]. Состав *н*-алканов фитопланктона, водорослей и цианобактерий характеризуется преобладанием в смеси соединений с низкими молекулярными массами ($<C_{21}$), с максимумом у C_{17} для водорослей и C_{19} для цианобактерий [19, 20]. В макрофитах максимально содержание C_{21}, C_{23} и C_{25} [21–23]. Преобладающими в земных сосудистых растениях являются высокомолекулярные *н*-алканы ($>C_{25}$) с максимальным содержанием, как правило, C_{27} и C_{29} [20], в травах доминирует C_{31} [20, 24].

Отражением вклада водных макрофитов и наземных растений является индекс *Paq* [16], рассчитываемый как отношение концентраций $(C_{23}+C_{25})/(C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31})$, а также TAR – отношение наземных и водорослевого источников $(C_{31}+C_{29}+C_{27})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$ [25]. Относительное процентное содержание C_{27}, C_{29} и C_{31} *н*-алканов для определения источника ОВ предложено в [6].

Основную массу *н*-алканов всех исследованных образцов торфа составляют нечетные гомологи C_{23}–C_{29}, (рис. 1, *а*). Нижняя часть залежи болота Кирек отличается от остальных очень низким содержанием в торфе гомологов C_{13}–C_{22}, а торф болота Темное – повышенной концентрацией C_{21}, C_{25}, C_{29} и C_{31} *н*-алканов.

Коэффициенты, рассчитанные по составу *н*-алканов и отражающие вклад отдельных видов торфообразующих растений, приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Параметры состава н-алканов образцов торфа болот Кирек и Темное*

Table 2. *Parameters of n-alkane composition in peat samples of the bogs Kirek and Temnoe*

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Temnoe		
Индекс образца Sample index	К-25	К-100	К-130	К-150	Т-5	Т-15	Т-25
Paq	0,84	0,83	0,62	0,88	0,50	0,56	0,67
TAR	8,1	5,8	28,5	77,8	24,2	49,8	11,6
C_{27}, % отн.	81	78	69	92	58	54	59
C_{29}, % отн.	12	12	17	2	31	32	28
C_{31}, % отн.	8	10	13	6	11	14	13

Полученные величины коэффициентов показывают, что вклад макрофитов (Paq) в формирование торфа повышен на болоте Кирек, фитопланктона и цианобактерий по отношению к наземной растительности (обратная величина TAR) – в верхней части залежи этого болота. Относительное содержание фитопланктона среди растений-торфообразователей ниже на глубине >1,2 м и в торфе болота Темное. Вклад травянистой растительности (C_{31}) повышен в торфе болота Темное и в средней части торфяного разреза болота Кирек.

Близкое распределение к *н*-алканам имеют ***н*-алкан-2-оны** (рис. 1, *б*), характеризующие, как и *н*-алканы, вклад в осадок наземных мхов и трав, но образующиеся также и в результате микробиального окисления ОВ [26]. В торфе болота Темное в ряду гомологов C_{19}–C_{33} преобладают нечетные гомологи C_{25}–C_{29}, причем, как и для *н*-алканов максимум приходится на C_{27} для образцов Т-5 и Т-15 и C_{25} – для образца Т-25. В торфе нижней части разреза болота Кирек среди *н*-алкан-2-онов преобладают соединения C_{27} и C_{29}, в то время как в верхней части разреза их содержание сопоставимо с гомологами C_{23} и C_{25}.

Среди **жирных кислот** в торфе доминирует пальмитиновая кислота (C_{16}), в значительных концентрациях присутствуют также миристиновая (C_{14}) и лауриновая (C_{12}) кислоты (рис. 2, *а*). Исключение составляет торф нижней части разреза болота Кирек, где содержание высокомолекулярных кислот – эйкозановой (C_{20}), докозановой (C_{22}) и тетракозановой (C_{24}) – значительно выше и сопоставимо с пальмитиновой кислотой.

Среди метиловых и этиловых **эфиров жирных кислот** в торфе верхней части разреза болота Кирек и приповерхностном образце болота Темное преобладают метиловые (C_{17}) и этиловые (C_{18}) эфиры (рис. 2, *б*) пальмитиновой кислоты. В остальных образцах в значительных концентрациях присутствуют также эфиры высших кислот – гекса, тетра- и докозановых (рис. 2, *б*), обнаруживаемых в смолах и восках древесных растений [27]. Гексадециловые эфиры ряда C_{23}–C_{34} с преобладанием гексадецилового эфира тетрадекановой кислоты в максимальном количестве обнаружены в образце торфа Т-15. В отличие от болота Темное в образцах торфа болота Кирек гексадециловые эфиры кислот отсутствуют, что может быть вызвано их щелочным гидролизом в богатой карбонатами среде.

Альдегиды состава C_{20}–C_{30} с преобладанием четных гомологов C_{24}–C_{28} обнаружены в образцах торфа болота Темное и нижней части разреза болота Кирек. В верхней части разреза низинного торфа болота Кирек ряд *н*-альдегидов шире и включает соединения C_{16}–C_{30}.

Среди **сесквитерпеноидов** в торфе идентифицированы бициклические частично ненасыщенные структуры, среди которых в большинстве доминирует δ-кадинен, нафтеноароматические соединения, представленные каламененом, α- и β- калакоренами, а также биароматический кадален. Все эти сесквитерпеноиды присутствуют в широком круге растений, в большинстве хвойных пород. В приповерхностном слое торфа болота Темное в смеси сесквитерпеноидов при их общем невысоком содержании доминируют чамигрен и купарен, характерные для смолы кедра.

Дитерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены трициклическими структурами – продуктами преобразования абиетиновой кислоты, входящей в состав смолы хвойных растений, ее моноароматического аналога, встречающегося в сосновой коре, и лабденами, присутствующими в травянистых растениях и кустарничках. Они включают нафтеновые, нафтеноароматические и ароматические углеводороды, образованные в результате декарбоксилирования, в части гидрирования и деметилирования, в части дегидрирования исходной кислоты. Эти углеводороды зафиксированы во всех исследованных образцах торфа. Обнаружены, кроме того, моноароматическая дитерпеновая кислота и ее этерифицированные производные. Моноароматическая кислота присутствует только в нижней части разреза торфяной залежи болота Кирек, а ее эфиры – во всех образцах торфа (табл. 3).

В максимальном количестве во всех образцах торфа присутствует насыщенный углеводород – 18-норабиетан. Его относительное содержание в смеси дитерпеноидов возрастает вверх по разрезу залежи торфа болота Кирек и снижается при приближении к поверхности в торфе болота Темное. Такое изменение в содержании 18-норабиетана – продукта восстановления исходных биологических молекул – указывает на снижение Eh среды по мере отложения торфа в болоте Кирек и увеличение этого показателя в приповерхностной зоне залежи болота Темное. С этим согласуется обратная тенденция изменения содержания в торфе моно-, би- и триароматических дитерпеновых углеводородов – продуктов дегидрирования исходных биомолекул. В целом же для кислого торфа болота Темное характерно более высокое относительное

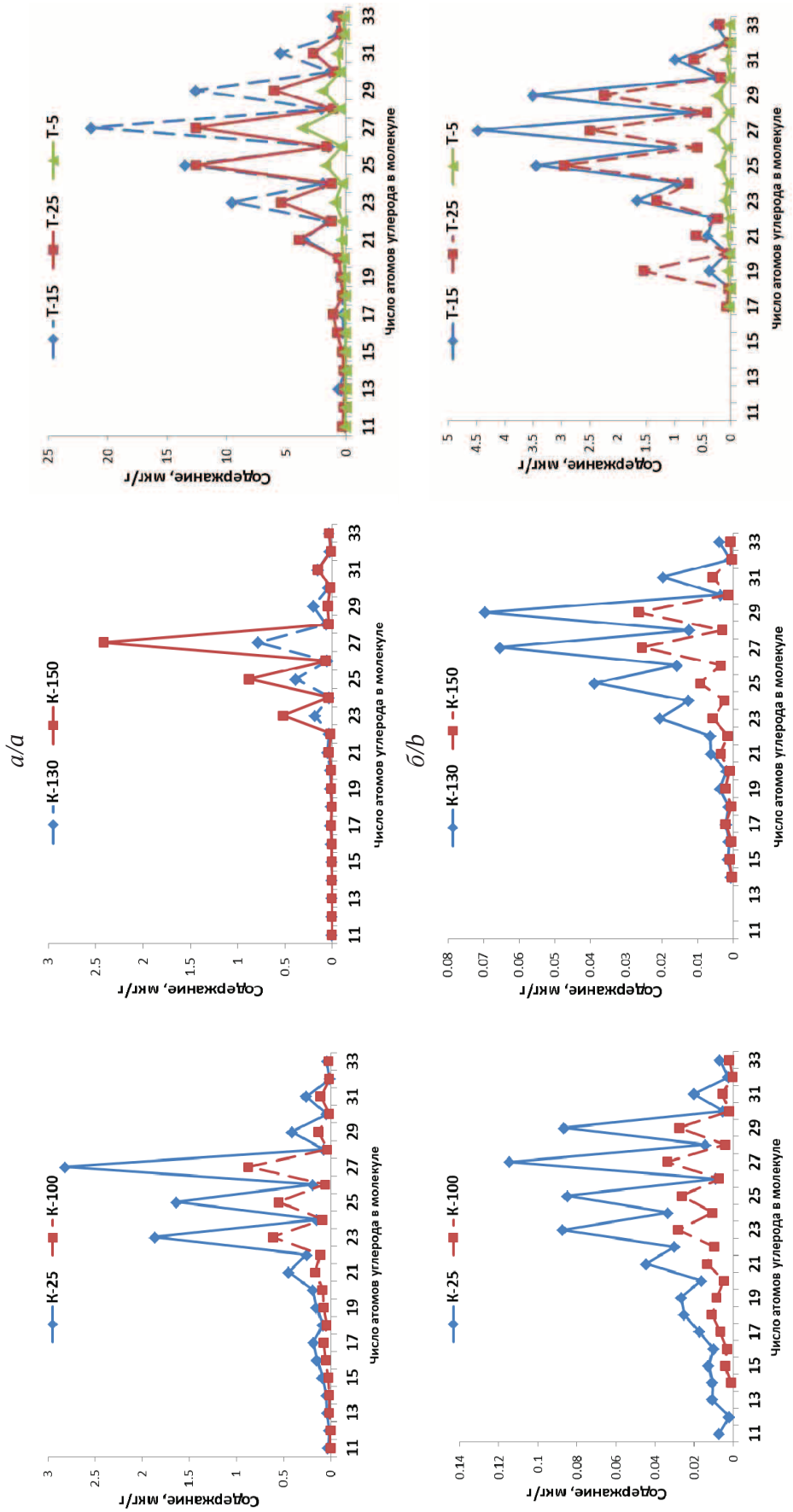


Рис. 1. *Распределение н-алканов (а) и н-алкан-2-онов (б) в низинном торфе болот Кирек (К) и Темное (Т)*

Fig. 1. *Distribution of n-alkanes (a) and n-alkane-2-ons (b) in fen peat of the bogs Kirek (K) and Temnoe (T)*

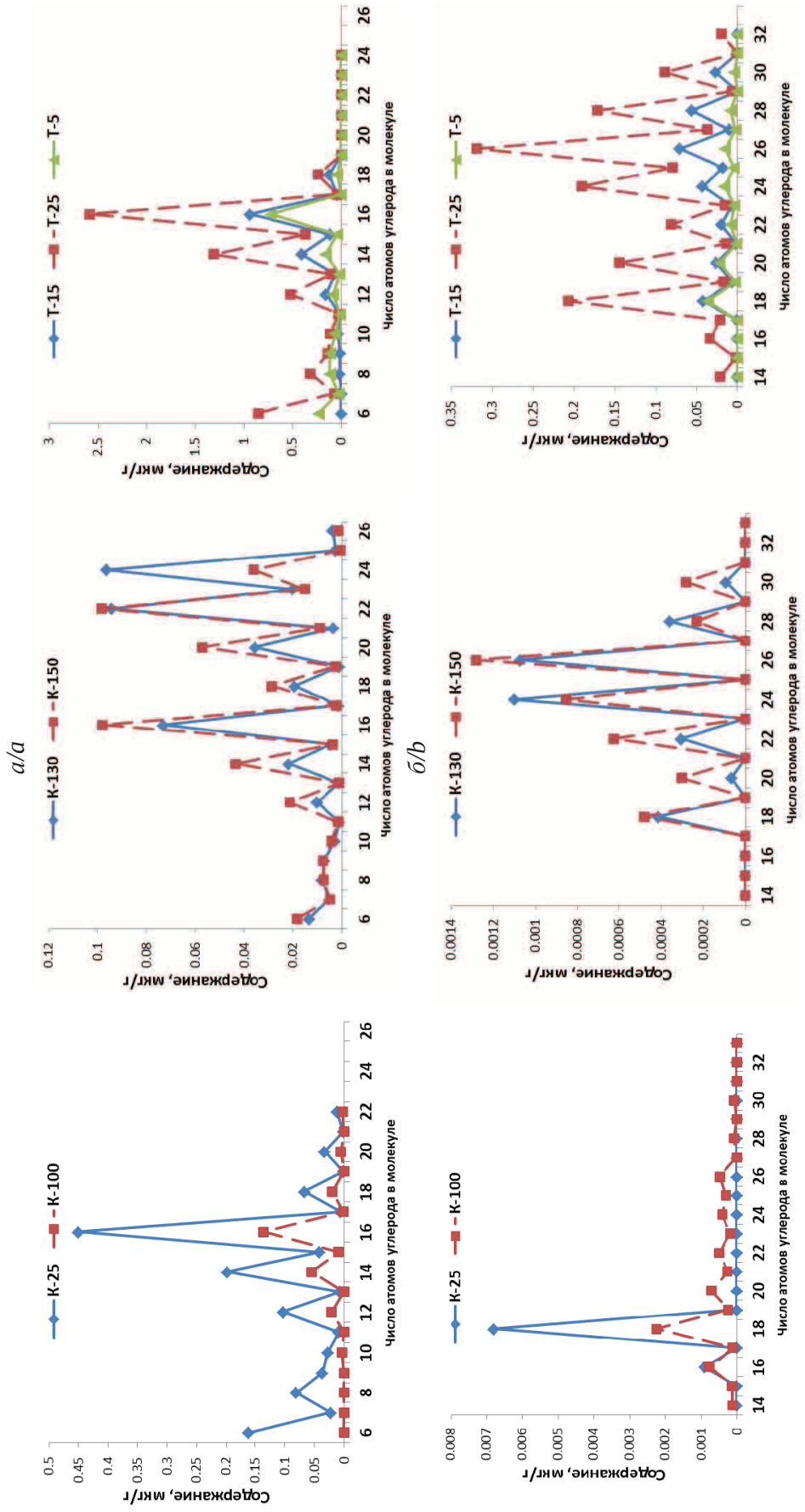


Рис. 2. *Распределение жирных кислот (А) и их этиловых эфиров (Б) в торфе низинных болот Кирек (К) и Темное (Т)*

Fig. 2. *Distribution of fatty acids (a) and their ethyl ethers (b) in peat of fen bogs Kirek (K) and Temnoe (T)*

содержание среди структурных аналогов соединений с меньшей степенью ненасыщенности.

Таблица 3. *Относительное содержание отдельных соединений в составе дитерпеноидов торфа*

Table 3. *Relative content of certain compounds in peat deterpenoid composition*

Болото Bog	Кирек Kirek				Темное Temnoe		
Индекс образца Sample index	К-25	К-100	К-130	К-150	Т-5	Т-15	Т-25
Содержание, % отн. Content, % rel.							
18-Норабиетан 18-Norabientane	91,8	92,1	88,1	32,3	89,8	91,1	94,3
18-Норабиета-8,11,13-триен 18-Norabieta-8,11,13-triene	5,98	6,13	5,69	9,51	0,83	2,32	2,13
Абиета-8,11,13-триен Abieta-8,11,13-triene	0,34	0,31	0,42	1,47	0,77	3,72	0,57
10,18-Биснорабиета-5,7,9(10),11,13-пентаен 10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaen	0,92	0,78	2,07	16,93	0,38	1,80	1,13
Ретен Retene	0,67	0,53	1,97	14,91	6,58	0,42	1,47
Метил 6,8,11,13-абиетатетраен-18-ат Methyl 6,8,11,13-abietatetraen-18-at	0,02	0,03	0,10	0,10	0,12	0,17	0,08
Метил 8,11,13-абиетатриен-18-ат Methyl 8,11,13-abietatetraen-18-at	0,05	0,05	0,13	0,29	1,53	0,50	0,28
Абиета-8,11,13-триен-18-ая кислота Abieta-8,11,13-trien-18-oic acid	0	0	0,61	24,5	0	0	0
8,13-Эпокси-лабд-14-ен (13S) 8,13-Epoxy-labd-14-ene (13S)	0	0	0,001	0,002	0,01	0,08	0,09
8,13-Эпокси-лабд-14-ен (13R) 8,13-Epoxy-labd-14-ene (13R)	0	0	0,001	0,001	0,04	0,06	0,06

Лабдены отсутствуют в верхней части торфяного разреза болота Кирек, в нижней части они содержатся в следовых количествах. В кислом торфе болота Темное концентрация лабденов выше и нарастает вниз при удалении от поверхности.

Моноароматическая дитерпеновая кислота присутствует только в торфе нижней части разреза болота Кирек и является на глубине 1,5 м вторым по концентрации представителем дитерпеноидов. Отсутствие этой кислоты в торфе болота Темное является следствием ее быстрой этерификации, протекающей в кислой среде. Малое количество свободных протонов в водах нижней части залежи болота Кирек способствовало сохранению дитерпеновой кислоты и препятствовало ее этерификации. По мере накопления торфа и удаления от карбонатного дна водоема количество свободных протонов возрастало, в результате на глубине 1,3 м содержание дитерпеновой кислоты резко снизилось, а в вышележащем торфе она отсутствует. О правомочности таких суждений свидетельствует соотношение алифатических кислот и их эфиров (табл. 1) в разрезах исследованных торфяных залежей.

Стероиды широко распространены в биосфере. Преимущественно они представлены производными холестерола (C_{27}), кампе- и криностеролов (C_{28}), сито- и стигмастеролов (C_{29}), ланостерола и циклоартенола (C_{30}). Наиболее широкий спектр стероидов, включающий производные всех групп, присутствует в водорослях [28, 29]. В наземных растениях резко преобладают производные сито- и стигмастеролов, а соединения группы холестерола часто отсутствуют. Среди бактерий лишь немногие виды продуцируют стеролы и в невысокой концентрации [30]. До сих пор подвергается сомнению наличие в микроорганизмах основных (C_{27}–C_{29}) групп стеролов, но производные ланостерола (4-метил- и 4,4-диметилстеролы) обнаружены в метанотрофных бактериях [31].

В составе ОВ всех исследованных образцов торфа преобладают стероиды C_{29} (табл. 4). Холестерол и его производные (C_{27}) присутствуют в торфе болота Темное. В разрезе торфа болота Кирек они обнаружены только в нижней части. Наличие в торфе стероидов этой группы может быть следствием участия в составе растений-торфообразователей микроводорослей, в частности *Botryococcus braunii*. Эти водоросли характеризуются преобладанием среди *н*-алканов высокомолекулярных гомологов и содержат в своем составе C_{27}, C_{28}, C_{29} стеролы [32]. А присутствие в торфе на глубине 1,5 м 4-метилхолестан-3-ола свидетельствует об участии в его образовании пресноводных динофлагеллят [33]. Наличие других 4-метилстенолов указывает на развитие в нижней части разреза торфа болота Кирек и приповерхностной зоне торфа болота Темное метанотрофных бактерий [31]. Содержание стеролов, преимущественно ситостерола, в смеси стероидов максимально в нижней части разреза торфа болота Кирек. Их производные в исследованном торфе представлены углеводородом стигмаст-3,5-диеном, насыщенными структурами – станолами и станонами и ненасыщенными стенонами.

Относительное количество ненасыщенного углеводорода стигмаст-3,5-диена среди стероидов возрастает вверх по разрезу торфяной залежи болота Кирек и снижается в торфе залежи болота Темное. Следует отметить существенные различия в содержании отдельных групп стероидов в торфе нижней и верхней частей разреза болота Кирек: наблюдается резкое снижение в верхней части разреза относительного содержания стеролов и станолов на фоне общей низкой концентрации стероидов (табл. 1) и возрастание – станонов и стенонов (рис. 3).

Таблица 4. *Содержание отдельных представителей стероидов в образцах торфа, % отн.*

Table 4. *Content of certain steroid representatives in peat samples, % rel.*

Индекс образца/Sample index	К-25	К-100	К-130	К-150	Т-5	Т-15	Т-25
Стероиды C_{27}/Steroids C_{27}							
Холестерол/Cholesterol	0	0	0	1,06	2,27	1,09	0
5α-Холестан-3-ол/5α-Cholestan-3-ol	0	0	0	1,54	0	0,79	1,48
5β-Холестан-3-он/5β-Cholestane-3-one	0	0	0	0,25	0	1,26	0
5α-Холестан-3-он/5α-Cholestane-3-one	0	0	0	0,39	0,24	1,90	1,13
Холест-4-ен-3-он/Cholest-4-ene-3-one	0	0	0	0,28	0	0	0
Холест-3,5-диен-7-он/Cholest-3,5-diene-7-one	0	0	0	0	0	0	0,50
Стероиды C_{28}/Steroids C_{28}							
Криностерол/Crinosterol	0	0	0	0,87	0	0,10	0
Кампестерол/Campesterol	0	0	0	1,55	2,80	2,87	0
Эргостан-3-ол/Ergostan-3-ol	0	0	0	0,19	0	1,14	0,90
5β-Эргостан-3-он/5β-Ergostan-3-one	1,60	1,97	0,40	0,18	0	0,65	1,54
5α-Эргостан-3-он/5α- Ergostan-3-one	2,05	2,67	0,38	0	1,22	3,38	1,50
Эргост-4-ен-3-он/Ergost-4-ene-3-one	1,52	1,56	0,16	0	2,00	1,24	13,11
Эргост-3,5-диен-7-он/Ergost-3,5-diene-7-one	1,23	0	0	0	0,13	0,58	7,48
Эргост-4-ен-3,6-дион/Ergost-4-ene-3,6-dione	0	0	2,10	0	0	0	0
Стероиды C_{29}/Steroids C_{29}							
Стигмаст-3,5-диен/Stigmast-3,5-diene	13,84	22,88	2,14	4,45	1,67	3,85	14,56
Стигмастерол/Stigmasterol	0	0	0,45	0,28	1,08	0,23	1,32
Ситостерол/Sitosterol	0,3	0,1	42,27	43,01	19,79	16,71	30,32
Стигмастан-3-ол/Stigmastan-3-ol	0	0	9,94	2,98	0,98	5,62	4,01
5β-Стигмастан-3-он/5β-Stigmastan-3-one	12,76	3,38	14,43	1,36	1,13	8,32	6,31
5α-Стигмастан-3-он/5α-Stigmastan-3-one	18,92	9,90	6,51	9,72	22,05	28,20	1,33
Стигмаст-4,6-диен-3-он/Stigmast-4,6-diene-3-one	0	0	0	0	1,50	0,87	3,71
Стигмаст-4-ен-3-он/Stigmast-4-ene-3-one	31,12	31,50	13,31	19,26	30,12	12,71	1,47
Стигмаст-3,5-диен-7-он/Stigmast-3,5-diene-7-one	16,66	26,20	7,92	0	5,77	7,01	2,05
Стероиды C_{30}, C_{31}/Steroids C_{30}, C_{31}							
4-Метилхолестан-3-ол/4-Methylcholestane-3-ol	0	0	0	0,39	0	0	0
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-ол/4-Methylstigmast-7,24(28)-diene-3-ol	0	0	0	3,31	2,60	0	0
4-Метилстигмаст-7,24(28)-диен-3-он/4-Methylstigmast-7,24(28)-diene-3-one	0	0	0	3,49	2,09	0	0
Ланост-8,24-диен-3-ол, ацетат/Lanost-8,24-diene-3-ol, acetate	0	0	0	0	0	1,47	0
Циклоартенол/Cycloartenol	0	0	0	2,67	0	0	0
24-Метиленциклоартан-3-он/24-Methylcycloartane-3-one	0	0	0	2,75	2,55	0	7,27
Стероиды C_{27}:C_{28}:C_{29} (% отн.)/Steroids C_{27}:C_{28}:C_{29} (% rel.)	0:6:94	0:6:94	0:3:97	4:3:93	3:7:91	5:10:85	3:26:70

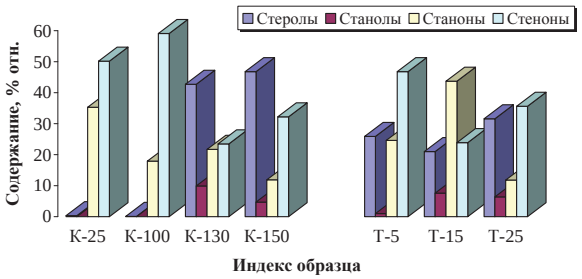


Рис. 3. *Относительное содержание групп стероидов в образцах торфа*

Fig. 3. *Relative content of steroid groups in peat samples*

Высокое относительное содержание стеролов в нижней части разреза, где они доминируют в составе стероидов, может быть обусловлено их хорошей сохранностью в нейтральных, а возможно и щелочных условиях отложения торфа, поскольку образование из стеролов станонов, станолов и стигмаст-3,5-диена происходит преимущественно в кислой среде [34, 35]. Очень низкое содержание стеролов в торфе верхней части залежи связано, видимо, со спецификой состава исходных растений, которые зачастую сами по себе содержат насыщенные производные стерола [36]. С другой стороны, к исчезновению стеролов и образованию стенонов и станонов – основных представителей стероидов в торфе верхней части залежи болота Кирек, могло привести активное окисление ОВ с образованием стигмаст-4-ен-3-она и его преобразование в станоны путем гидрирования [37]. В кислом торфе болота Темное среди стероидов также преобладают станоны и стеноны.

Содержание **тритерпеноидов** в торфе болота Кирек в 2,2–3,7 раза ниже, чем стероидов (табл. 1). В кислом торфе болота Темное отношение содержания стероидов к тритерпеноидам ниже и варьирует от 0,9 до 1,9.

Тритерпеноиды в исследованных образцах торфа представлены тремя группами пентациклических структур. Это структурные аналоги гопана, олеанана и лупана с различными боковыми заме-

стителями. Среди гопаноидов идентифицированы насыщенные C_{27}, C_{29}, C_{30} и C_{31} углеводороды, C_{30} углеводороды с одной ненасыщенной связью в различных положениях, а также C_{30} соединения, в которых одним из заместителей являются кето- и спиртовая группы. Структурные аналоги олеанана и лупана включают C_{30} кетоны и спирты с одной-двумя ненасыщенными связями в молекулах. Группа лупана, кроме того, содержит C_{30} углеводороды с одной и двумя двойными связями. В целом содержание структур, содержащих двойные связи, существенно выше, чем насыщенных, вклад которых в состав тритерпеноидов растет вверх по разрезу залежи торфа болота Кирек и снижается в приповерхностном слое залежи болота Темное (табл. 5). Это указывает на снижение окислительно-восстановительного потенциала в процессе отложения торфа в болоте Кирек и его увеличение при накоплении приповерхностного слоя торфа в болоте Темное.

Таблица 5. *Состав тритерпеноидов низинного торфа болот Кирек и Темное*

Table 5. *Triterpenoid structure in fen peat of the bogs Kirek and Temnoe*

Индекс образца Sample index	К-25	К-100	К-130	К-150	Т-5	Т-15	Т-25
Относительное содержание, % Relative content, %							
Ненасыщенные структуры Unsaturated structures	75,4	75,5	83,9	98,6	96,6	74,7	79,2
Насыщенные структуры Saturated structures	24,6	24,5	16,1	1,4	3,4	25,3	20,8
Углеводороды Hydrocarbons	64,0	62,8	54,8	19,5	13,0	26,6	34,4
Кетоны Ketones	36,0	37,2	24,3	29,8	56,0	51,1	36,3
Спирты Alcohols	0	0	20,8	50,6	31,1	22,3	29,4

Гопаноиды, которые выполняют аналогичные стероидам функции в бактериях [38], преобладают среди тритерпеноидов в торфе болота Кирек на глубине 0,25 и 1,3 м. На глубине 1 м их содержание сопоставимо с лупенами, а в нижней точке разреза лупены с преобладанием лупенола являются основными представителями тритерпеноидов (рис. 4).

Вклад в состав тритерпеноидов олеаненов, характерных для покрытосеменных растений, максимален в торфе болота Темное с глубины 0,15 м, на глубине 0,25 м гопаноиды, олеанены и лупены присутствуют в близких концентрациях, а в приповерхностном слое доминируют лупены с преобладанием среди них лупенона. Содержание тритерпеновых углеводородов, которыми представлена основная масса гопаноидов и частично лупенов, снижается в торфе болота Темное при приближении к поверхности, а в торфе болота Кирек вниз по разрезу. Максимальное содержание кетонов в составе тритерпеноидов характерно для кислого торфа болота Темное, а спиртов – в нижней части торфяного разреза болота Кирек. При этом, как и в случае стероидов, в верхней части залежи спиртовые производные отсутствуют.

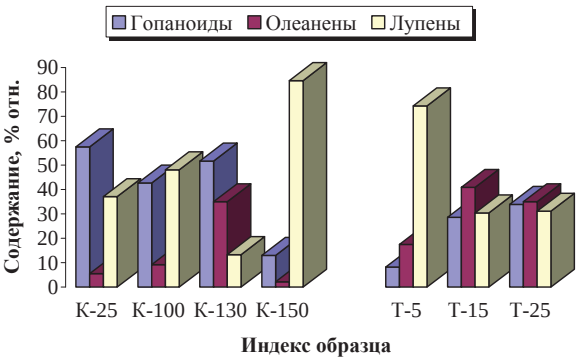


Рис. 4. *Распределение структурных групп тритерпеноидов в образцах торфа*

Fig. 4. *Distribution of triterpenoid structural groups in peat samples*

Заключение

Исследование состава ОВ образцов торфа, характеризующихся близкой степенью разложения, но сформированных в болотах, различающихся наземными растительными сообществами и средой отложения торфа, показало:

- с ростом содержания в исходной биомассе растений хвойных пород в торфе резко возрастает содержание сескви- и дитерпеноидов, увеличивается содержание токоферолов, фитола и его производных, а в составе *н*-алканов и *н*-алкан-2-онов – C_{23} и C_{25} гомологов, снижается относительное содержание высокомолекулярных гомологов пальмитиновой кислоты и ее этилового эфира, исчезают производные холестерола, тритерпеновые и стероидные спирты;
- состав *н*-алканов указывает на участие в составе исходной биомассы исследованных образцов торфа макрофитов и фитопланктона, повышенное в карбонатном болоте;
- pH среды в диагенезе оказывает влияние на величину отношения суммы стероидов к сумме тритерпеноидов – в щелочной обстановке она выше, чем в кислой;
- щелочные условия накопления и преобразования ОВ в процессе диагенеза обуславливают пониженное суммарное содержание в торфе исследованных классов органических соединений, но способствуют сохранению в торфе ациклических и циклических кислот, препятствуя их этерификации, а также стеролов, ограничивая образование из них стенонов и станонов;
- в кислых условиях в торфе происходит активная этерификация особенно циклических кислот, образование кетопроизводных тритерпеноидов, одновременно, кислая среда способствует гидрированию ненасыщенных трициклических структур, в то же время – сохранению или образованию в торфе сквалена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires (N Spain) / A.G. Borrego, V. Lopez-Dias, J. Urbancyk, et al. // Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013. – V. 1. – P. 318–319.
2. Biomarker evidence for climate impacts on microbial processes in Tibetan plateau peats / Y. Zheng, P. Cheng, Q. Li, et al. // Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry. – Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013. – V. 1. – P. 302–303.
3. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain) / V. López-Días, C.G. Blanco, A. Bechtel, W. Püttmann, A.G. Borrego // Organic geochemistry. – 2013. – V. 57. – P. 7–10.
4. A climatic chamber experiment to test the short term effect of increasing temperature on branched GDGT distribution in *Sphagnum* peat / A. Huguet, A-J. Francez, M.D. Jusselme, C. Fosse, S. Derenne // Organic geochemistry. – 2014. – V. 73. – P. 109–112.
5. Cryptic abundance of long-chain *iso* and *anteiso* alkanes in the Dajiuhu peat deposit, central China / X. Huang, P.A. Meyers, J. Xue, X. Wang, L. Zheng // Organic Geochemistry. – 2014. – V. 66. – P. 137–139.
6. A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis / J.E. Ortiz, L. Moreno, T. Torres, et al. // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 55. – P. 85–97.
7. Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири О.В. Серебренникова, Ю.И. Прейс, П.Б. Кадычагов, Е.В. Гулая // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
8. Коржов Ю.В., Коронатова Н.Г. Состав гексан-хлороформного экстракта верховых торфов южной тайги Западной Сибири // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 213–220.
9. Influence of temperature on methane cycling and methanotrophrelated biomarkers in peat moss / J. van Winden, G. Reichart, H. Talbot, N. McNamara, A. Benthien, J.S. Damsté // Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry. – Interlaken, Switzerland, 2011. – P. 88.
10. Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Прейс Ю.И. Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 77–82.
11. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Прейс Ю.И. Кислородсодержащие органические соединения битуминозных компонентов верховых торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 12–18. DOI: 10.7868/S0023117714020121.
12. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 318 с.
13. К вопросу определения современных биогеохимических параметров фонового состояния водоемов западной Сибири / Г.А. Леонова, В.А. Бобров, А.В. Торопов, Ю.И. Маликов // Актуальные проблемы геохимической экологии: Матер. V Междунар. биогеохимической школы. – Семипалатинск: Семипалатинский гос. пед. ин-т, 2005. – С. 456–458.
14. Торфяные месторождения и их разведка / С.Н. Тюремнов, И.Ф. Ларгин, С.Ф. Ефимова, Е.И. Скобеева. – М.: Недра, 1977. – 264 с.
15. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – V. 1. – 492 p.
16. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K.J. Ficken, B. Li, D.L. Swain, G. Eglinton // Organic Geochemistry. – 2000. – V. 31. – P. 745–749.
17. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat / J.E. Nichols, R.K. Booth, S.T. Jackson, E.G. Pendall, Y. Huang // Organic Geochemistry. – 2006. – V. 37. – P. 1505–1513.
18. Paleohydrological changes on the n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic / R. Andersson, P. Meyers, P. Kuhry, M. Märth, Y. Zebühr, P. Crill // Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry. – Interlaken, Switzerland, 2011. – P. 32.
19. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae / E. Gelpi, H. Schneidera, J. Manna, J. Orya // Phytochemistry. – 1970. – № 9. – P. 603–612.
20. Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II // Organic Geochemistry. – 1987. – V. 11. – P 513–527.
21. Cranwell P.A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake // Organic Geochemistry. – 1984. – V. 7. – P. 25–37.
22. Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years // Organic Geochemistry. – 1990. – V. 16. – P. 805–813.
23. Lipids components of the Mediterranean seagrass Posidonea Oceanica / A.C. Viso, D. Pesando, P. Bernard, J.C. Marty // Phytochemistry. – 1993. – № 34. – P. 381–387.
24. Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. Lipid biomarker, d13C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia // Organic Geochemistry. – 1998. – V. 28. – P. 217–237.
25. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario // Organic Geochemistry. – 1996. – V. 24. – P. 463–472.
26. Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles // Progress in Lipid Research. – 1982. – V. 21. – P. 271–308.
27. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. – М.: ИД «Русский врач», 2004. – 264 с.
28. Volkman J.K. A Review of Sterol Markers for Marine and Terrigenous Organic Matter // Organic Geochemistry. – 1986. – V. 9. – P. 83–99.
29. Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes / R.B. Kodner, A. Pearson, R.E. Summons, A.H. Knoll // Geobiology. – 2008. – № 6. – P. 411–420.
30. Volkman J.K. Sterols in microorganisms // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2003. – № 60. – P. 495–506.
31. Sterols in a psychrophilic methanotroph, Methylosphaera hansonii / S., Schouten J.P. Bowman, Rijpstra W.I.C., Sinninghe Damsté J.S. // FEMS Microbiol. Lett. – 2000. – № 186. – P. 193–195.
32. Structure and chemistry of a new chemical race of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) that produces lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon / P. Metzger, B. Allard, E. Casadevall, C. Berkalo, A. Coute // Journal of Phycology. – 1990. – № 26. – P. 258–266.
33. Lipids of Four species of Fresh-Water Dinoflagellates / N. Robinson, P.A. Cranwell, G. Eglinton, G.H.M. Jaworski // Phytochemistry. – 1987. – № 26. – P. 411–421.
34. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids / A.S. MacKenzie, S.C. Brassell, G. Eglinton, J.R. Maxwell // Science of the Total Environment. – 1982. – № 217. – P. 491–504.
35. Peakman T.M., Ellis K., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. P. 2. A reinvestigation of the backbone rearrangement of cholest-5-ene // Journal of the Chemical Society Perkin Transactions. – 1988. – № 1. – P. 1071–1075.
36. Physiology and biochemistry of sterols / Eds. G.W. Patterson, W.D. Nes. – Illinois: American Oil Chemists Society Champaign, 1991. – 380 p.
37. Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon / Y. Hebting, P. Schaeffer, A. Behrens, P. Adam, G. Schmitt, P. Schneckenburger, S.M. Bernasconi, P. Albrecht // Science. – 2006. – V. 312. – № 5780. – P. 1627–1631.
38. Kannenberg E.L., Poralla K. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria // Naturwissenschaften. – 1999. – № 86. – P. 168–176.

Поступила 25.06.2014 г.

UDC 553.971: 547.9

INFLUENCE OF SOURCE AND CONDITIONS OF PEAT ACCUMULATION ON COMPOSITION OF PEAT BITUMEN FROM TWO FEN MIRES OF WESTERN SIBERIA

Olga V. Serebrennikova,
Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia,; Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: ovs49@yahoo.com

Eugenia B. Strelnikova,
Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Yulia I. Preis,
Cand. Sc., Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: preisyui@rambler.ru

Maria A. Duchko,
Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Academichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: maria.duchko@gmail.com

The relevance of the work is determined by the necessity to obtain data on the organic matter composition of different kinds of peat, on its transformation ways during diagenesis in connection with the possible use of peat as an alternative hydrocarbon source and as a potential precursor of coal and oil in the field of geological research.
The main aim of the study *is to characterize the features of bitumen compounds composition of peat samples formed in the swamps of different terrestrial plant communities and the peat deposit environment.*
Methods: *chromatography-mass spectrometry.*
Results: *The authors have determined the differences and similarities in the extracts organic compounds composition of fen woody peat, which has been accumulated in acidic (swamp Temnoye) and alkaline (swamp Kirek) conditions. The homologues C_{23}, C_{25}, C_{27} and C_{29} dominate among n-alkanes in all the samples with a maximum on C_{27}. The close composition is fixed for n-alkane-2-ones. Palmitic acid dominates among fatty acids, myristic and lauric acids are also presented in high concentrations. The derivatives of lupene, oleanene, hopane and hopene, among diterpenoids – naphthenic, naphthenoaromatic and aromatic hydrocarbons, formed as a result of abietic acid and its monoaromatic analogue conversion, and also labdenes were detected among triterpenoids. Steroids are presented by sterols, stanols, stanones and stenones. Fen peat deposited in a medium with higher pH values is characterized by reduced biomarkers content with a higher ratio of steroids to triterpenoids. Alkaline conditions of organic matter accumulation and transformation through diagenesis contribute to the conservation of peat acyclic and cyclic acids, preventing their esterification. Such conditions also promote sterols preservation, limiting their transformation into stenones and stanones. Acidic conditions contribute active esterification especially of cyclic acids and the formation of triterpenoids keto-derivatives. It promotes as well the hydrogenation of unsaturated tricyclic structures. With increasing conifer content in the original plant biomass the content of sesqui- and diterpenoids sharply rises, the concentrations of tocopherols, phytol and its derivatives, C_{23} and C_{25} homologues of n-alkanes and n-alkan-2-ones increases, the relative content of palmitic acid and its ethyl ester high molecular homologues decreases, cholesterol derivatives, triterpene and steroid alcohols fully disappear.*

Key words:
Peat accumulation conditions, bitumen compounds in peat, n-alkanes, n-alkanones, n-aldehydes, fatty acids and their esters, sesqui-, di- and triterpenoids, steroids.

REFERENCES

1. Borrego A.G., Lopez-Dias V., Urbancyk J. Relationship between the vegetation and the biomarkers and palynological assemblages in asturian mires (N Spain). *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013, vol. 1, pp. 318–319.
2. Zheng Y., Cheng P., Li Q. Biomarker evidence for climate impacts on microbial processes in Tibetan plateau peats. *Book of Abstracts 26th International Meeting on Organic Geochemistry*. Costa Adeje, Tenerife – Spain, 2013, vol. 1, pp. 302–303.
3. López-Días V., Blanco C.G., Bechtel A., Püttmann W., Borrego A.G. Different source of *n*-alkanes and *n*-alkan-2-ones in a 6000 cal. yr BP *Sphagnum*-rich temperate peat bog (Roñanzas, N Spain). *Organic geochemistry*, 2013, vol. 57, pp 7–10.
4. Huguet A., Francez A-J., Jusselme M.D., Fosse C., Derenne S. A climatic chamber experiment to test the short term effect of increasing temperature on branched GDGT distribution in *Sphagnum* peat. *Organic geochemistry*, 2014, vol. 73, pp. 109–112.
5. Huang X., Meyers P.A., Xue J., Wang X., Zheng L. Cryptic abundance of long-chain *iso* and *anteiso* alkanes in the Dajiuhu peat de-

posit, central China. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 66, pp. 137–139.
6. Ortiz J.E., Moreno L., Torres T. A 220 ka palaeoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 55, pp. 85–97.
7. Serebrennikova O.V., Prejs Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. Sostav uglevodorodov organicheskogo veshchestva torfov yuga Zapadnoy Sibiri [Hydrocarbon structure of organic substance inn peats of Western Siberia]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry,* 2010, vol. 44, no. 5, p. 324–334.
8. Korzhov Yu.V., Koronatova N.G. Sostav geksan-khloroformnogo ekstrakta verkhovykh torfov yuzhnoy taygi Zapadnoy Sibiri [Structure of hexane-chloroform extract in bog peats of Western Siberia South Taiga]. *Kimiya rastitelnogo syrya*, 2013, no. 3, pp. 213–220.
9. Van Winden J., Reichart G., Talbot H., McNamara N., Benthien A., Damsté J.S. Influence of temperature on methane cycling and methanotrophrelated biomarkers in peat moss. *Book of abstracts 25th International Meeting on Organic Geochemistry*. Interlaken, Switzerland, 2011, pp. 88.
10. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I. Osobennosti sostava lipidov verhovykh i nizinnykh torfov yuga Tomskoy oblasti [Features of lipid structure in fen and bog peats in the south of western Siberia]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 322, no. 3, pp. 77–82.
11. Strelnikova E.B., Serebrennikova O.V., Preys Yu.I. Oxygen-containing organic compounds of the bituminous components of high-moor peat from the south of Western Siberia. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2014, vol. 48, no. 2, pp. 85–91. DOI: 10.3103/S0361521914020128.
12. Lishtvan I.I., Korol N.T. *Osnovnye svoystva torfa i metody ikh opredeleniya* [The principle peat features and methods of their determination]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975. 318 p.
13. Leonova G.A., Bobrov V.A., Toropov A.V., Malikov Yu.I. K voprosu opredeleniya sovremennykh biogeokhimicheskikh parametrov fonovogo sostoyaniya vodoemov zapadnoy Sibiri [On the issue of determining current biochemical parameters of baseline state of water bodies in Western Siberia]. *Materialy V Mezhdunarodnoy biogeokhimicheskoy shkoly. Aktualnye problemy geokhimicheskoy ekologii* [Current problems of geochemical ecology. Proc. V Intern. Biogeochemical school]. Semipalatinsk, Semipalatinsk State Pedagogocal Institute Press, 2005. pp. 456–458.
14. Tyuremnov S.N., Largin I.F., Efimova S.F., Skobeeva E.I. *Torfyanye mestorozhdeniya i ih razvedka* [Peat deposits and their exploration]. Moscow, Nedra Publ., 1977. 264 p.
15. Peters K.E., Walters C.C., J.M. Moldowan. *The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History*. Cambridge, Cambridge University Press, 2005. Vol. 1, 492 p.
16. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, pp. 745–749.
17. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendall E.G., Huang Y. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. *Organic Geochemistry*, 2006, vol. 37, pp. 1505–1513.
18. Andersson R., Meyers P., Kuhry P., Mörth M., Zebühr Y., Crill P. Paleohydrological changes on the n-alkane biomarker compositions of a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic. *Book of abstracts 25*th *International Meeting on Organic Geochemistry*. Interlaken, Switzerland, 2011. pp. 32.
19. Gelpi E., Schneidera H., Manna J., Orya J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 1970, no. 9, pp. 603–612.
20. Cranwell P.A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry*, 1987, vol. 11, pp. 513–527.
21. Cranwell P.A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry*, 1984, vol. 7, pp. 25–37.
22. Ogura K., Machilara T., Takada H. Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years. *Organic Geochemistry*, 1990, vol. 16, pp. 805–813.
23. Viso A.C., Pesando D., Bernard P., Marty J.C. Lipids components of the Mediterranean seagrass Posidonea Oceanica. *Phytochemistry*, 1993, no. 34, pp. 381–387.
24. Ficken K.J., Barber K.E., Eglinton G. Lipid biomarker, d13C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millennia. *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 28, pp. 217–237.
25. Silliman J.E., Meyers P.A., Bourbonniere R.A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediment of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, 1996, vol. 24, pp. 463–472.
26. Cranwell P. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particles. *Progress in Lipid Research*, 1982, vol. 21, pp. 271–308.
27. Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. *Rastitelnye masla i maslyanye ekstrakty: tekhnologiya, standartizatsiya, svoystva* [Vegetable oils and oil extracts: technique, standartization, features]. Moscow, Russky vrach Publ. House, 2004. 264 p.
28. Volkman J.K. A Review of Sterol Markers for Marine and Terrigenous Organic Matter. *Organic Geochemistry*, 1986, vol. 9, pp. 83–99.
29. Kodner R.B., Pearson A., Summons R.E., Knoll A.H. Sterols in red and green algae: quantification, phylogeny, and relevance for the interpretation of geologic steranes. *Geobiology*, 2008, no. 6, pp. 411–420.
30. Volkman J.K. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, no. 60, pp. 495–506.
31. Schouten S., Bowman J.P., Rijpstra W.I.C., Sinninghe Damstė J.S. Sterols in a psychrophilic methanotroph, Methylosphaera hansonii. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2000, no. 186, pp. 193–195.
32. Metzger P., Allard B., Casadevall E., Berkalo C., Coute A. Structure and chemistry of a new chemical race of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) that produces lycopadiene, a tetraterpenoid hydrocarbon. *Journal of Phycology*, 1990, no. 26, pp. 258–266.
33. Robinson N., Cranwell P.A., Eglinton G., Jaworski G.H.M. Lipids of Four species of Fresh-Water Dinoflagellates. *Phytochemistry*, 1987, no. 26, pp. 411–421.
34. MacKenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G., Maxwell J.R. Chemical Fossils: The Geological Fate of Steroids. *Science of the Total Environment*, 1982, no. 217, pp. 491–504.
35. Peakman T.M., Ellis K., Maxwell J.R. Acid-catalysed rearrangements of steroid alkenes. Part 2. A reinvestigation of the backbone rearrangement of cholest-5-ene. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1988, no. 1, pp. 1071–1075.
36. *Physiology and biochemistry of sterols.* Eds. G.W. Patterson, W.D. Nes. Illinois, American Oil Chemists Society Champaign, 1991. 380 p.
37. Hebting Y., Schaeffer P., Behrens A., Adam P., Schmitt G., Schneckenburger P., Bernasconi S.M., Albrecht P. Biomarker Evidence for a Major Preservation Pathway of Sedimentary Organic Carbon. *Science*, 2006, vol. 312, no. 5780, pp. 1627–1631.
38. Kannenberg E.L., Poralla K. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften*, 1999, no. 86, pp. 168–176.

Received: 25 June 2014.

УДК 541.64, 532.74, 620.184.4, 532.1.0135

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Труфакина Людмила Михайловна,
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории реологии нефти
Института химии нефти СО РАН,
Россия, 63402, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена интересом использования полимерных композитов с наночастицами серебра и золота, обладающих рядом новых функциональных свойств для биомедицинских исследований как материал для тканевой и клеточной инженерии, материалы медицинского назначения с контролируемым выделением лекарственных веществ, в электронике и других областях техники. Показана возможность получения полимерных композитов на основе поливинилового спирта с Na-карбоксиметилцеллюлозой, добавкой тетрабората натрия и наполнителей в виде золей наночастиц серебра и золота.

Цель работы: *получение полимерных композитов на основе водных растворов поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы с добавкой тетрабората натрия и наполнителей в виде золей наночастиц серебра и золота и изучение их реологических и поверхностных свойств: динамической вязкости, модуля упругости и прочности адгезии.*

Методы исследования: *вискозиметрические исследования полимерных композитов проведены на реовискозиметре «Реотест-2», модуль упругости определяли методом пенетрации шарообразного индентора, прочность адгезии изучали методом перпендикулярного отрыва металлического кольца от поверхности полимерного тела. Проведено определение количества водородных связей в полученных полимерных композитах ИК-спекральным методом на спектрометре Nicolet 5700.*

Результаты: *впервые было показано, что за счет взаимного влияния компонентов смеси поливинилового спирта, Na-карбоксиметилцеллюлозы, тетрабората натрия и золей наночастиц серебра и золота при формировании полимерного комплекса происходит увеличение динамической вязкости, модуля упругости и уменьшение прочности адгезии по сравнению с исходными полимерами. Проведена сравнительная оценка свойств исследуемых полимерных композитов. Взаимодействие компонентов данной полимерной композиции приводит к изменению химического состава и структуры полимеров, в отличие от исходных полимеров, их смеси нерастворимы в воде. Применение данной композиции с наночастицами серебра возможно в виде полимерных поршней для антимикробной очистки внутренней поверхности труб различного назначения. Композиция с наночастицами серебра или золота может найти применение в медицине в виде пленок в качестве перевязочных и лечебных материалов.*

Ключевые слова:
Композиты, наночастицы, динамическая вязкость, модуль упругости, адгезия.

Введение

Межмолекулярные взаимодействия в смесях полимеров быстрее приводят к цели – получению материала с заданными свойствами, чем синтез высокомолекулярных соединений. Поэтому последние годы характерны большим числом исследований взаимодействия различных полимеров, в основном водорастворимых и природного происхождения, так как они безвредны для человека и быстрее поддаются биодеградации.

К настоящему времени имеется достаточно обширный экспериментальный материал по взаимодействию полисахаридов с синтетическими полимерами [1–6]. Полисахариды содержат в своем составе гидроксильные и простые эфирные группы, т. е. являются протоноакцепторными полимерами и могут образовывать полимерные комплексы.

Большой интерес представляют работы по изучению свойств полимерных композитов с добавками частиц наноразмерного уровня [7–9] для создания полимерных материалов, обладающих рядом новых свойств. Благодаря набору уникальных физико-химических свойств, которыми обладают наночастицы (НЧ) благородных металлов, а также непрерывному совершенствованию инструментальных методов по их изучению в последнее десятилетие открылись новые прикладные области использования этих объектов. В силу малых линейных размеров НЧ обладают большой удельной поверхностью, высокой емкостью двойного электрического слоя, химической, биологической активностью. И, как следствие, привлекают внимание как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, находят применение в различных областях физики, химии, биологии, медицины, материаловедения и междисциплинарных областей.

Введение наночастиц в полимерную матрицу часто приводит к существенному изменению свойств композиционных изделий [10]. Если образующиеся НЧ оказываются в растворе смеси двух полимеров, способных кооперативно взаимодействовать с поверхностью полимеров, то такие системы могут вести себя по-разному. При отсутствии взаимодействия между молекулами полимеров НЧ могут либо распределяться между полимерными цепями разного строения, либо избирательно связываться с цепями одного из этих полимеров. При хорошей совместимости полимеров происходит формирование межмолекулярных водородных связей, что приводит к изменению свойств и структуры. Ранее были подробно изучены полимерные композиции на основе Na-карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и поливинилового спирта (ПВС) в различных соотношениях и концентрациях [4–6].

Известно [11, 12] о применении неорганических соединений для увеличения вязкости и образования нерастворимых комплексов поливинилового спирта. Для получения более вязких и упру-

гих композиций в полимер вводили водный раствор тетрабората натрия (ТБН), обладающий способностью образовывать межмолекулярные хелатные соединения при взаимодействии гидроксильных групп полимера с борат-ионами.

Из композитов на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюзы можно получить полимерные материалы со специальными свойствами. Данные полимерные композиты используются для очистки от механических примесей трубопроводов различного назначения. Для улучшения санитарно-гигиеническое состояние системы водоснабжения, как следствие, для повышения экологической безопасности населения при использовании воды в хозяйственных и бытовых нуждах в качестве наполнителей полимерных композитов предлагается использовать золи серебра. Испытания полимерных композитов, наполненных золями серебра, показали эффективность очистки от микробов 86...90 %. Наночастицы серебра действуют более эффективно, чем ионы серебра. Пленки из полимерных композитов, наполненных НЧ золота или серебра, могут найти применение в медицине в качестве высокоэффективных перевязочных и лечебных материалов благодаря эластичности, прочности и низкой адгезии к раневой поверхности.

Целью работы является получение полимерных композитов (ПК) на основе водных растворов поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы с добавкой тетрабората натрия (ТБН) и наполнителей в виде золей наночастиц серебра и золота и изучение их реологических и поверхностных свойств: динамической вязкости, упругости и прочности адгезии.

Экспериментальная часть. Материалы и методика эксперимента

В работе использовали промышленные образцы ПВС марки 16/1 (г. Невинномысск) и Na-КМЦ марки «Камцел 0» (г. Санкт-Петербург). Молекулярную массу ПВС определяли вискозиметрическим методом по величине характеристической вязкости в дистиллированной воде по формуле $[\eta]=8{,}86\cdot10^{-4}\cdot M^{0{,}72}$ при 20 °С, $M=2\cdot10^5$ [13].

Водные растворы ПВС готовили суспендированием в рассчитанном количестве дистиллированной воды, перемешивали и оставляли на 16 часов при T=20 °С, затем нагревали смесь на кипящей водяной бане при перемешивании, до полного растворения полимера. Молекулярную массу Na-КМЦ определяли вискозиметрическим методом по уравнению $[\eta]=0{,}233\cdot10^{-3}\cdot M^{1{,}28}$ в 2 % водном растворе NaCl при 20 °С [13], $M=3{,}63\cdot10^6$. Для приготовления водных растворов Na-КМЦ полимер заливали рассчитанным количеством воды, оставляя для набухания на сутки, затем перемешивали с помощью магнитной мешалки до однородного состояния. Из зависимости логарифма характеристической вязкости от объемной концентрации водных растворов полимеров определены критические концентрации кроссоверов, для ПВС $c_{кр}$=0,7 г/см^3, для Na-КМЦ $c_{кр}$=0,5 г/см^3. В данной работе использовались концентрации равные $c_{кр.}$, при которых взаимодействие между полимерами происходит наиболее полно. Смеси полимеров готовили смешением растворов отдельных компонентов в дистиллированной воде в соответствующих пропорциях, для Na-КМЦ и ПВС был обнаружен максимум при 50 % Na-КМЦ и 50 % ПВС [2, 8].

Золи НЧ золота и серебра получали путем химического восстановления золотохлористоводородной кислоты и нитрата серебра в водных растворах, используя в качестве восстановителей борогидрид и цитрат натрия при отсутствии высокомолекулярных стабилизаторов. Растворы смешивали таким образом, чтобы концентрация $AuCl_4^-$ и Ag^+ в исходной смеси составила $1\cdot10^{-4}$ M. Приготовление золей проводили при нагревании смеси до 70–100 °С в течение 10–15 минут. Золи золота интенсивного розового цвета, золи серебра желтого. Для контроля за процессом взаимодействия компонентов в смесях водных растворов Na-КМЦ и ПВС выбран вискозиметрический метод, как наиболее простой и достаточно информативный.

Динамическую вязкость растворов определяли с использованием прибора «Реотест-2», на устройстве цилиндр–цилиндр. По изменению сдвигающего напряжения τ и скорости сдвига D проводили вычисление динамической вязкости: $\eta=(\tau/D)100$, где η – динамическая вязкость (Па·с); τ – сдвиговое напряжение (10^{-1} Па); D – скорость сдвига (с$^{-1}$). В табл. 1 приведены значения динамической вязкости и напряжения сдвига для водных растворов Na- КМЦ и ПВС при Т=20 °С.

Таблица 1. *Динамическая вязкость и напряжение сдвига для водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы и поливинилового спирта при Т=20 °С*

Table 1. *Dynamic viscosity and shear stress for water solutions of Na-carboxymethyl cellulose (CMC) and polyvinyl alcohol (PVA) at T=20 °C*

Na-КМЦ, г/см^3 Na-CMC, g/cm^3	η, мПа·с η, mPa·s	τ, Па τ, Pa	ПВС, г/см^3 PVA, g/cm^3	η, мПа·с η, mPa·s	τ, Па τ, Pa
0,4	0,175	28,45	0,4	0,14	22,76
0,5	0,561	91,04	0,5	0,21	34,14
0,6	0,597	96,73	0,6	0,31	51,21
0,7	0,667	108,1	0,7	0,42	69,28
0,8	0,772	125,1	0,8	0,56	91,04

Вязкость полимерных композитов определяли на устройстве конус–плита при скорости сдвига от 0,56 до 4800 с.

Модуль упругости (E) определяли методом пенетрации шарообразного индентора [14], т. е. измерением глубины его внедрения под нагрузкой в упругие тела, что фактически дает значение модуля. Расчет модуля упругости проводили по формуле: $E=3F/16h^{3/2}R^{1/2}$, где F – сила, действующая на индентор; h – глубина внедрения (м) шарообразного индентора радиуса R (м) в плоскую поверхность образца.

Прочность адгезии полимерных композитов измеряли методом перпендикулярного отрыва металлического кольца от поверхности полимерного композита [15, 16]. Расчет прочности адгезии проводили по формуле: $W_{отр}=F_{отр}/S$, где S – площадь контакта адгезива с субстратом (м^2); $F_{отр}$ – адгезия отрыва (Н/м$^{-1}$).

Результаты и обсуждение

Первоначально была приготовлена полимерная композиция из водных растворов полимеров Na-КМЦ и ПВС с концентрацией равной $C_{крит}$ в соотношении 1:1, при перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 10 минут был получен вязкий прозрачный гель, который выдерживали 1 час, и проводили измерения динамической вязкости, модуля упругости и прочности адгезии. Данные начальных измерений полимерных смесей приведены в табл. 2. Измерения ПК проводились в течение 45 суток, динамическая вязкость полимерной композиции увеличилась от 0,08 до 3,47 мПа·с, модуль упругости до 1,23 Па. Прочность адгезии претерпевала такие же изменения, как в работе [9], то есть сначала увеличивалась, достигала максимума, а затем уменьшилась практически до нуля при T=20 °С.

Вклад в адгезионное взаимодействие поверхностных молекул является определяющим [15]. В формировании адгезии может принимать участие водородная связь. На начальной стадии взаимодействия между субстратом и адгезивом взаимодействуют сами полимеры, поскольку имеется широкий набор водородных связей различной прочности, такие водородные связи имеют место при сольватации гидроксила ПВС несколькими молекулами воды. Водные растворы ПВС содержат большое количество воды, происходит образование и разрыв водородных связей полимер–полимер и полимер–вода, их влияние на структуру полимера представляет значительный интерес [17].

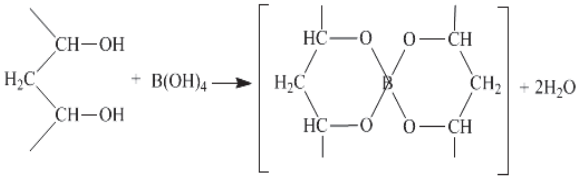
С увеличением вязкости ПК прочность адгезии уменьшается, так как имеет место релаксация внутренних напряжений, при их росте прочность адгезии снижается, это связано с изменением структуры адгезива [18].

Таким образом, при взаимодействии растворов Na-КМЦ и ПВС с концентрациями равными $C_{крит}$ происходит увеличение динамической вязкости, модуля упругости и снижение прочности адгезии, что подтверждает образование ПК между Na-КМЦ и ПВС в результате образования водородной связи между гидроксильной группой ПВС и карбоксильной группой Na-КМЦ [1–3]. Свой вклад вносит и конкуренция взаимодействия полимер–полимер и полимер–растворитель, возможно образование гидрофобных связей. В смеси полимеров образуется смешанная система Н-связей.

Попытки показать количественно образование Н-связей на ИК-спектрах классическим методом на «пропускание» (ИК-Фурье спекрометр Nicolet 5700) оказались безуспешными из-за большой толщины пленок. Дополнительно были получены спектры ПК на «отражение» с помощью приставки НПВО с призмой из ZnSe, из которых прослеживается тенденция смещения и уширения полосы поглощения гидроксильных групп по мере увеличения вязкости и упругости, что свидетельствует об увеличении количества водородных связей.

Известно [18], что водный раствор ПВС легко превращается в гидрогель при добавлении тетрабората натрия, вследствие образования межмолекулярного хелатного соединения при взаимодействии гидроксильных групп полимера с борат-ионами:

$$B_4O_2^- + 7\,H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + 2OH^-$$
$$H_3BO_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$$



Эти гидрогели являются слабосшитыми и сильнонабухшими в воде материалами.

Для приготовления композиции из смеси полимеров с ТБН к водному раствору ПВС добавляли заданное количество раствора Na-КМЦ при перемешивании на магнитной мешалке, затем к смеси полимеров добавляли по каплям 1%-й водный раствор ТБН в соотношении 1:10 при 20±1 °С. После получения однородной прозрачной композиции и выдержки в течение 1 часа проводили измерения динамической вязкости, модуля упругости и прочности адгезии. Эти полимерные композиты оказались более вязкими, с большим модулем упругости, видимо, за счет не только межмолекулярных водородных связей, но и внутримолекулярных.

В качестве наполнителей полимерных композиций использовали золи наночастиц серебра и золота.

Композиции с наполнителями готовили, добавляя золь НЧ в водный раствор ПВС при перемешивании в соотношении 1:1 от массы ИПК, далее добавляли раствор Na-КМЦ и ТБН. Для приготовления полимерных комплексов с золями серебра или золота концентрацию исходных полимеров увеличивали до 1,0 г/см^3 для Na-КМЦ и до 1,4 г/ см^3 для ПВС.

На рис. 1 показаны зависимости динамической вязкости полимерных композитов ПВС с Na-КМЦ и ТБН без наполнителя и с наполнителями в виде золей золота и серебра от времени структурообразования. Измерения проводились в течение 45 суток. Из данных видно, что в течение этого времени происходит изменение динамической вязкости, которая увеличивалась для всех ПК, больше всего для ПК с золем серебра от 1,73 до 9,25 мПА·с, далее же происходит незначительное увеличение измеряемых величин.

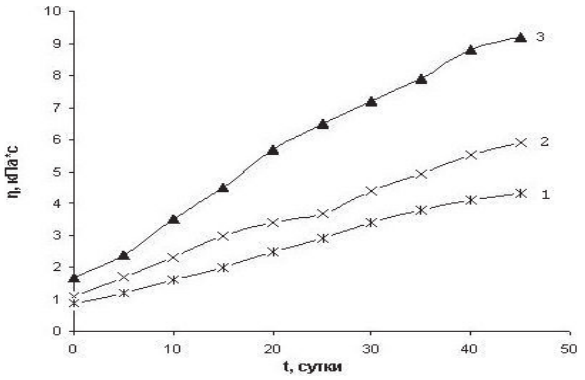


Рис. 1. *Зависимость динамической вязкости от времени структурообразования ПК на основе поливиниловый спирт – натрий-карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия без наполнителей (1) и с наполнителями (2 – золь золота, 3 – золь серебра)*

Fig. 1. *Dependence of dynamic viscosity on time of polymer composites (PC) structure formation based on PVA – Na-CMC – sodium tetraborate (STB) without fillers (1) with fillers (2 – gold sol, 3 – silver sol)*

Динамику изменения модуля упругости ПК можно проследить с течением времени и в зависимости от вида наполнителя. На рис. 2 показаны зависимости модуля упругости полимерных композитов ПВС – Na-КМЦ – ТБН без наполнителя и с наполнителями в виде золей золота или серебра от времени структурообразования. Измерения проводились в течение 45 суток. Наибольшее увеличение модуля упругости наблюдается для композита с наполнителем – золь серебра, от 0,86 до 4,97 кПа.

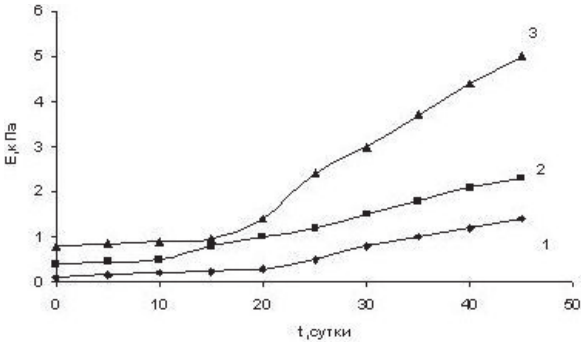


Рис. 2. *Зависимость модуля упругости Юнга от времени структурообразования ПК на основе поливиниловый спирт – натрий- карбоксиметилцеллюлоза – тетраборат натрия без наполнителей (1) и с наполнителями (2 – золь золота, 3 – золь серебра)*

Fig. 2. *Dependence of Young 's modulus on time of PC structure formation based on PVA – Na-CMC – sodium tetraborate (STB) without fillers (1) with fillers (2 – gold sol, 3 – silver sol)*

Изменение реологических свойств наполненных и ненаполненных полимерных композитов наблюдалось во время всего эксперимента.

Измерения прочности адгезии показали, что на начальной стадии процесса, между полимерами и металлической пластинкой имеется большое число контактов, прочность адгезии увеличивается. Но по мере того, как происходит образование водородных связей, увеличение динамической вязкости и модуля упругости, начинается рост надмолекулярных глобул, причем на поверхности это происходит быстрее, чем в полимерном теле. Видимо, это происходит за счет дополнительного образования межмолекулярных хелатных соединений и выхода на поверхность полимерного комплекса НЧ серебра или золота, введение ТБН и наночастиц способствует формированию поверхности композитов с меньшей прочностью адгезии, рис. 3.

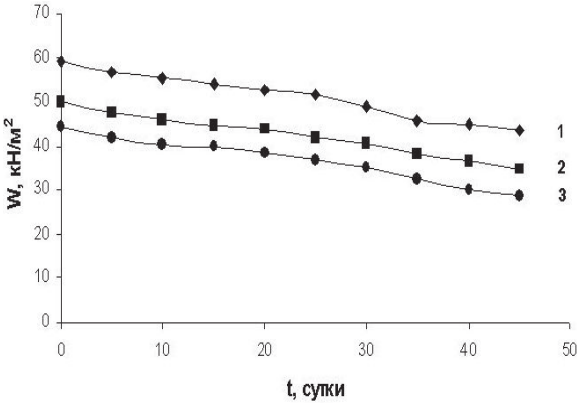


Рис. 3. *Зависимость прочности адгезии от времени структурообразования ПК на основе поливиниловый спирт – натрий-карбоксиыметилцеллюлоза – тетраборат натрия без наполнителей (1) и с наполнителями (2 – золь золота, 3 – золь серебра)*

Fig. 3. *Dependence of adhesion strength on time of PC structure formation based on PVA – Na-CMC – sodium tetraborate (STB) without fillers (1) with fillers (2 – gold sol, 3 – silver sol)*

В табл. 2 показаны начальные значения динамической вязкости, модуля упругости и прочности адгезии для ПК с наполнителями и без.

Таблица 2. *Начальные значения динамической вязкости, модуля упругости и прочности адгезии для ПК*

Table 2. *Initial data of dynamic viscosity, Young's modulus and adhesion strength for PC*

ПК/PC	Динамическая вязкость, мПа·с Dynamic viscosity, mPa·s	Модуль упругости, Па Young's modulus, Pa	Адгезионная прочность, Н/м² Adhesion strength, N/ m²
Na-КМЦ–ПВС Na-CMC–PVA	0,08	0,02	52
Na-КМЦ–ПВС–ТБН Na-CMC–PVA–STB	0,95	0,12	49,9
Na-КМЦ – ПВС – ТБН – золь серебра Na-CMC – PVA – STB – silver sol	1,73	0,86	44,1
Na-КМЦ – ПВС – ТБН – золь золота Na-CMC – PVA – STB – gold sol	1,15	0,47	48,0

У ПК с золем золота значения реологических свойств несколько ниже, чем с золем серебра, и выше значения поверхностных свойств. Возможно,

это связано с тем, что полимерные комплексы наиболее устойчивы в нейтральной и слабощелочной среде, золи серебра имеют pH=8–9, а золи золота имеют pH=3–4, что затрудняет образование водородных связей, и структурообразование происходит слабее.

Выводы

1. Получены полимерные комплексы на основе поливинилового спирта с добавками Na-карбоксиметилцеллюлозы, тетрабората натрия и золей наночастиц серебра или золота. Проведена сравнительная оценка свойств исследуемых полимерных композитов и показано, что при формировании полимерного комплекса за счет взаимного влияния компонентов происходит увеличение динамической вязкости, модуля упругости и уменьшение прочности адгезии полимерных композитов.
2. Взаимодействие компонентов данной полимерной композиции приводит к изменению химического состава и структуры полимеров, в отличие от исходных полимеров, их смеси нерастворимы в воде.
3. Применение данной композиции с наночастицами серебра возможно в виде полимерных поршней для антимикробной очистки внутренней поверхности труб различного назначения. Композиция с наночастицами серебра или золота может найти применение в медицине в виде пленок в качестве перевязочных и лечебных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Калюжная Л.М. Свойства водных растворов смесей карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поливиниловым спиртом // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 660–665.
2. Князева Т.Е., Мясникова И.В., Медведева В.В., Семчиков Ю.Д. Свойства пленок и гелей, приготовленных из смесей Na-КМЦ с синтетическими полимерами / Т.Е. Князева, И.В. Мясникова, В.В. Медведева, Ю.Д. Семчиков // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48. – № 5. – С. 864–868.
3. Интерполимерные комплексы метилцеллюлозы с поликарбоновыми кислотами в водных растворах / Г.А. Мун, Э.С. Нуркеева, В.В. Хуторянский, Р.А. Мангазбаева // Высокомолекулярные соединения. – 2001. – Т. 43. – № 3. – С. 552–556.
4. Наполненная вязкоупругая гелеобразная композиция: пат. 2280658 Рос. Федерация, № 2004108611/04, заявл. 22.03.2004; опубл. 27.07.2006, Бюл. № 21. – 67 с.
5. Труфакина Л.М., Кудешова Е.Г. Реологические свойства смесей полуразбавленных и концентрированных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 3. – С. 55–58.
6. Труфакина Л.М. Вязкоупругость и свойства поверхности смесей водных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 12. – С. 2037–2039.
7. Свойства водных растворов карбоксиметилцеллюлозы с добавками наночастиц и композиционных пленок на их основе / А.М. Бочек, Н.М. Забивалова, В.Е. Юдин, И.В. Гофман и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. 53. – № 12. – С. 2085–2093.
8. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 9. – С. 867–887.
9. Адъюктивные свойства наночастиц золота / Л.А. Дыкман, С.А. Староверов, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 11–12. – С. 58–65.
10. Взаимное усиление комплексообразующих свойств компонентов в тройных системах, включающих наночастицы меди, полиакриловую кислоту и полиэтиленгликоль / Г.Ю. Остаева, И.М. Паписов, Е.Д. Селищева, Д.Е. Арбузов // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – Т. 52. – № 2. – С. 336–340.
11. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 324 с.
12. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 41 с.
13. Энциклопедия полимеров. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1972. – Т. 1. – 954 с.
14. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
15. Зимон А.Д. Адгезия плёнок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
16. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 391 с.
17. Буслов Д.К., Сушко Н.И., Третинников О.Н. Исследование водородных связей в слабо гидратированных пленках поливинилового спирта методом инфракрасной спектроскопии // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. 53. – № 12. – С. 2035–2042.
18. Фельдштейн М.М. Адгезионные гидрогели: структура, свойства и применение // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46. – № 11. – С. 1905–1936.

Поступила 05.06.2014.

UDC 541.64, 532.74, 620.184.4, 532.1.0135

PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES ON THE BASIS POLYVINYL ALCOHOL

Ludmila M. Trufakina,
Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS,
4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: lmt@ipc.tsc.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the increase interest of obtaining and using the polymer compositions with nanoparticles of silver and gold, possessing a number of specific properties for biomedicine researches like a material for tissues and cell engine-

ering, medicine substance with controlled secrete of drugs, in electronic and other fields of engineering. The paper demonstrates the possibility to get polymer composites based on polyvinyl alcohol with Na-carboxymethyl cellulose and natrium tetraborate and fillers in the form of sols of silver and gold nanoparticles.

***The main aim of the study** is to obtain polymer compositions based on water solutions of polyvinyl alcohol and Na-carboxymethyl cellulose adding natrium tetraborate and fillers in the form of sols silver and gold nanoparticles; to study their rheological and surface properties: dynamic viscosity, module elasticity and adhesion strength.*

***The methods used in the study:** viscosimetric study of polymer composites was carried out on rheoviscosimeter Rheotest-2; elasticity module was defined by the method of spherical indenter penetration; adhesion strength was studied by the method of metal ring perpendicular separation from polymer body surface. The author has determined the quantity of hydrogen bonds in polymer composites by Infra-Red spectral method on spectrometer Nicolet 5700.*

***The results:** It was shown for the first time that while forming polymer complex the dynamic viscosity and elasticity module increase and adhesion strength decreases in comparison with the initial polymers due to interdependent influence of the components in the mixture of polyvinyl alcohol, Na-carboxymethyl cellulose, natrium tetraborate and sols of silver and gold nanoparticles. The author carried out the comparative estimation of the properties of the polymer composites. The interaction of the polymer composition results in change of chemical composition and structure of polymers in comparison with the initial ones; their mixtures are water-insoluble. It is possible to use this composition with silver nanoparticles in the form of polymer pigs for antibacterial cleaning of inside surface of pipelines for different purposes. The polymer compositions with silver and gold nanoparticles can find application in medicine in the form of films for dressing and medical materials.*

Key words:
Composition, nanoparticles, dynamic viscosity, module of elasticity, adhesion.

REFERENCES

1. Bochek A.M., Shevchuk I.L., Kalyuzhnaya L.M. Svoystva vodnykh rastvorov smesey karboksimetiltsellyulozy raznoy stepeni ionizatsii s polivinilovym spirtom [Properties of water solutions in mixtures of carboxymethyl cellulose of different ionization degree with polyvinyl alcohol]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2010, vol. 83, no. 4, pp. 660–665.
2. Knyazeva T.E., Myasnikova I.V., Medvedeva V.V., Semchikov Yu.D. Svoystva plenok i geley prigotovlennykh iz smesey Na-KMC s sinteticheskimi polimerami [Properties of films and gels produced from mixtures of Na-KMC with synthetic polymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2006, Ser. B, vol. 48, no. 5, pp. 864–868.
3. Mun G.A., Nurkeeva E.S., Hutoryanskii V.V., Mangazbaeva R.A. Interpolimernye kompleksy metiltsellyulozy s polikarbonovymi kislotami v vodnykh rastvorakh [Interpolymer complexes of methyl cellulose with polycarboxilic acids in water solutions]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2001, Ser. B, vol. 43, no. 3, pp. 552–556.
4. Trufakina L.M. *Napolnennaya vyazkouprugaya geleobraznaya kompozitsiya* [Filled visco-elastic gel composition]. Patent RF no. 2280658, 2006.
5. Trufakina L.M., Kudeshova E.G. Reologicheskie svoystva smesey polurazbavlennykh i kontsentrirovannykh rastvorov polivinilovogo spirta i karboksimetiltsellyulozy [Rheological properties of mixtures of semidiluted and strong solutions of polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose]. *Inzhenerno-fizichesky zhurnal*, 2003, vol. 76, no. 3, pp. 55–58
6. Trufakina L.M Vyazkost i svoystva poverkhnosti smesey vodnykh rastvorov polivinilovogo spirta i karboksimetiltsellyulozy [Viscosity and properties of surface of mixtures of polyvinyl alcohol and carboxymethyl cellulose water solutions]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2006, vol. 79, no. 12, pp. 2037–2039.
7. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Yudin V.E., Gofman I.V. Svoystva vodnykh rastvorov karboksimetiltsellyulozy s dobavkami nanochastits i kompozitsionykh plenok na ikh osnove [Properties of water solutions of carboxymethyl cellulose with nanoparticles and composite films on their base]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2011, Ser. A, vol. 53, no. 12, pp. 2085–2093.
8. Tretykov Yu.D, Gudilin E.A. Osnovnye napravleniya fundamentalnykh i orientirovannykh issledovaniy v oblasti nanomaterialov [The principle areas of fundamental and oriented researches in the field of nanomaterials]. *Uspekhi khimii*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 867–887.
9. Dykman L.A., Staroverov S.A., Bogatyrev V.A., Shchegolev S.Yu. Adyuktivnye svoystva nanochastits zolota [properties of gold nanoparticles]. *Rossiiskie nanotekhnologii*, 2010, vol. 5, no. 11–12, pp. 58–65.
10. Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Selishcheva E.D., Arbuzov D.E. Vzaimnoe usilenie kompleksoobrazuyushchikh svoystv komponentov v troynykh sistemakh, vklyuchayushchikh nanochastitsy medi, poliakrilovoy kisloty i polietilenglikol [Synergy of complexing properties of components in triple systems including nanoparticles of copper, polyacrylic acid and polyethylene glycol]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2010, Ser. B, vol. 52, no. 2, pp. 336–340.
11. Ushakov S.N. *Polivinilovy spirt i ego proizvodnye* [Polyvinyl alcohol and its derivatives]. Moscow, AN SSSR Publ., 1960. Vol. 1, 324 p.
12. Nikolaev A.F., Okhrimenko G.I. *Vodorastvorimye polimery* [Water soluble polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1979. 41 p.
13. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. Vol. 1, 954 p.
14. Nilsen L. *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsy* [Mechanical properties of polymers and polymer compositions]. Moscow, Khimiya, 1978. 310 p.
15. Zimon A.D. *Adgeziya plenok i pokryty* [Adhesion of films and coatings]. Moscow, Khimiya, 1977. 352 p.
16. Berlin A.A., Basin B.E. *Osnovy adgezii polimerov* [Fundamentals of polymer adhesion]. Moscow, Khimiya, 1974. 391 p.
17. Buslov D.K., Sushko N.I., Tretinnikov O.N. Issledovanie vodorodnykh svyazey v slabo gidratirovannykh plenkakh polivinilovogo spirta metodom infrakrasnoy spektroskopii [Study of hydrogen bonds in weakly hydrated films of polyvinyl alcohol by Infrared spectroscopy]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2011, Ser. A, vol. 53, no. 12, pp. 2035–2042.
18. Feldshteyn M.M. Adgezionnye gidrogeli: struktura, svoistva i primenenie [Adhesive gels: structure, properties and application]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2004, Ser. A, vol. 46, no. 11, pp. 1905–1936.

Received: 05 May 2014.

УДК 691.4+666.7

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ СУГЛИНКА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОСАДКА ВОДООЧИСТКИ

Шахов Сергей Александрович,
д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Химия» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный университет путей сообщения», Россия, 630049, г. Новосибирск, ул. Дуси Ковальчук, 191. E-mail: sashakhov@mail.ru

Рудая Татьяна Леонтьевна,
аспирант ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный университет путей сообщения», Россия, 630049, г. Новосибирск, ул. Дуси Ковальчук, 191. E-mail: lativtik@ya.ru

Актуальность работы *обусловлена необходимостью расширения сырьевой базы строительной индустрии, а также разработки эффективной технологии утилизации отходов станций подготовки питьевой воды.*
Цель работы: *выбор рационального состава шихты на основе суглинка и осадка, образующегося при подготовке питьевой воды для получения строительной керамики.*
Методы исследования: *Дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, ртутная порометрия, электронная микроскопия.*
Результаты: *Образцы из масс с осадком имеют меньшую кажущуюся плотность и большее водопоглощение по сравнению с образцами без добавки, что обусловлено органоминеральной природой осадка. Добавление в состав шихты осадка в количестве 10–15 % не изменяет и даже способствует некоторому увеличению механической прочности, что связано с изменением структуры пористости керамики. Дальнейшее увеличение количества вводимого осадка снижает механические характеристики обожженных образцов по сравнению с образцами без добавки.*
Выводы: *Осадок обладает полифункциональным ресурсом для воздействия на процессы спекания и формирования структуры керамики. Основой применения осадка в материалах на основе суглинков является физическое и химическое сродство их состава и свойств, основанное на их коллоидно-химическом происхождении в природных условиях. Рациональное содержание добавки в шихте составляет 15 % по массе. Органоминеральная природа и энергетический потенциал осадка водоочистки, а также высокая степень его технологической готовности (не требует помола) позволяют получить экономию за счет уменьшения потребности во внешней тепловой энергии.*

Ключевые слова:
Строительная керамика, осадок водоочистки, кварц, глинистые частицы, пористая структура.

Введение

В настоящее время выпуск качественного кирпича во многих районах РФ ограничен сырьевой базой, так как большая часть качественного глинистого сырья уже выработана. Одним из путей решения данной проблемы является вовлечение в производство неиспользуемых или ограниченно используемых техногенных отходов. К числу актуальных направлений связанных с утилизацией отходов относится использование в строительной индустрии осадков, образующихся при подготовке питьевой воды.

Обработка природной воды на станциях водоподготовки заключается в ее очистке от механических примесей, предварительном хлорировании, коагулировании, отстаивании, фильтровании, обеззараживании хлором [1, 2]. Отходами водоочистки является осадок, содержащий частицы как минерального, так и органического происхождения. Осадки очистных сооружений содержат в своем составе токсичные вещества (токсичную органику и др.) и различные виды представителей микрофлоры, в том числе патогенные [3, 4].

В процессе функционирования станций очистки городов России образуется более 90 млн м^3 в год (2,7–4,5 млн т по сухому веществу) влажных, плохо обезвоживаемых осадков [1, 5]. Основная масса осадков, выделяемых в процессе очистки, направляется на обезвоживание, длительное хранение на иловые поля, шламонакопители, полигоны, отвалы либо сбрасываются в водоемы, что наносит ощутимый вред окружающей среде. При обезвоживании и хранении осадка фильтрат поступает в поверхностные и подземные источники, осадок распространяется на большие расстояния с помощью животных (птицы, грызуны), под иловые площадки отчуждаются значительные площади земли. Таким образом, осадок представляется опасным в санитарно-гигиеническом и экологическом отношении отходом, требующим специальной обработки или захоронения с целью предотвращения неконтролируемых загрязнений окружающей среды.

Выбрасываемые с осадком ценные компоненты могли бы использоваться в народном хозяйстве, так как они содержат большое количество органики и элементов минерального происхождения [1, 6, 7]. В частности, потенциально осадки водоочистки могут быть задействованы в производстве строительной керамики в различных качествах: как замена компонентов сырьевой смеси, в качестве корректирующих и активных добавок и т. д.

[8–13]. Вместе с тем повышенная химическая активность и осадков водоподготовки, и глинистых пород, обусловленная высокой степенью их дисперсности, особенностями строения и вещественного состава, убеждает в наличии большого потенциала этих отложений как естественного сырья для синтеза искусственных алюмосиликатов. Однако, учитывая разнообразие качества осадков, технологические схемы их обработки должны выбираться в каждом конкретном случае индивидуально [14–17].

Цель настоящей работы: выбор рационального состава шихты на основе суглинка и осадка, образующегося при подготовке питьевой воды для получения строительной керамики.

Характеристика материалов и методика экспериментов

Для получения керамики использовались технологические пробы суглинков Камышевского месторождения Новосибирской области. Химический состав суглинков приведен в табл. 1. По химическому составу сырье является кислым (Al_2O_3<15 мас. %), с низким содержанием водорастворимых солей. Анализ гранулометрического состава показал, что суглинки относятся к грубодисперсному сырью (глинистых частиц менее 20 мас. %) и являются пылеватыми. По пластичности суглинок относится к умереннопластичному классу и является среднечувствительным к сушке.

Использованный в работе в качестве добавки осадок водоочистки представляет собой смесь минеральных и органических веществ (табл. 1), формирующуюся в виде коллоидного раствора (влажность 95–97 %) в процессе отстаивания на водоочистной станции № 5 МУП Горводоканал, г. Новосибирск [2]. В осадках доминирует оксид кремния. Сравнительно много оксидов алюминия, железа, магния и кальция (табл. 1, рис. 1, 2). В минеральной части осадков обнаружено также наличие других (более 20) элементов. Органическая часть представлена белками, углеводами и жирами и составляет до 45 % массы (табл. 2).

Таблица 1. *Состав минеральной части суглинка и осадка водоочистки*

Table 1. *Structure of solid part of loam and water purification deposit*

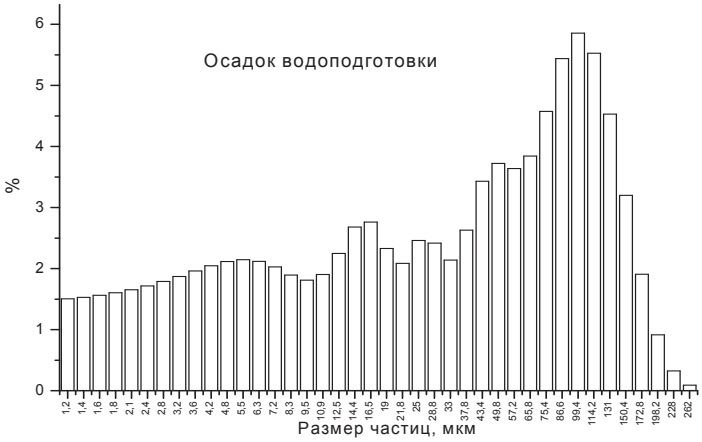
Компонент шихты Feed component	Содержание оксидов, мас. % Oxide content, wt. %						Потери при прокаливании сверх 100 % Ignition losses over 100 %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	
Камышевское Kamyshevskoe	68,70	11,78	4,10	4,76	1,68	3,60	5,62
Осадок водоочистки Water purification deposit	53,7	13,2	5,4	4,58	4,7	–	44,7

Таблица 2. *Элементный состав органической части осадка водоочистки (в пересчете на сухое вещество в масс. %)*

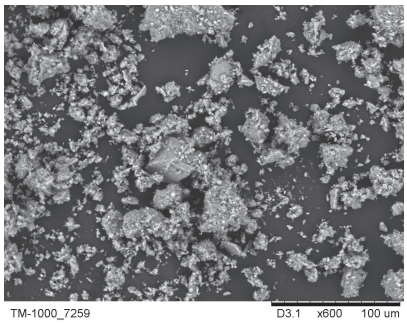
Table 2. *Ultimate composition of water purification deposit integral part (equivalent to dry matter in wt. %)*

Наименование Name	C	H	N	S	P	O
Осадок водоочистки Water purification deposit	35,0–40,0	4,6–4,9	1,5–2,1	0,6	0,6	16,0

Керамические образцы изготавливались методом пластического формования с последующей сушкой и обжигом на воздухе при температурах 950–1100 °С. У образцов определяли среднюю плотность ($\rho_{ср}$), водопоглощение (W), прочность при сжатии (σ), а также характер изменения этих параметров в зависимости от состава шихты и температуры обжига (T).



а/a



б/b

Рис. 1. *Гранулометрический состав (а) и микрофотография частиц (б) осадка водоочистки*

Fig. 1. *Grain-Size Composition (a) and microphotograph of particles (b) of water purification deposit*

Для определения фазового состава керамических образцов применялся рентгенофазовый анализ (РФА), который выполнялся на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Cu-K_α излучения. Для идентификации полученных дифрактограмм использовалась база данных PDF2 с оболочкой Search-Match.

С целью выявления особенностей спекания и фазообразования керамического черепка выполнялся синхронный термический анализ (СТА). Термогравиметрические кривые были получены с помощью микротермовесов TG 209 F1 (фирма Netzch). Массы образцов были в пределах 30 мг, использован стандартный корундовый держатель образца. Скорость нагрева 10 град/мин, скорость протока аргона 40 см^3/мин, скорость протока кислорода 10 см^3/мин. Использован метод C-DTA.

Микроструктура керамического черепка и применяемых шлаков изучалась с помощью электронной микроскопии совместно с локальным рентгеноспектральным анализом. Электронные микрофотографии и элементный анализ были получены на электронном микроскопе Hitachi TM-1000, оснащенном энергодисперсионным детектором TM1000 EDS.

Гранулометрический состав сырья определяли на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201А».

Результаты экспериментов

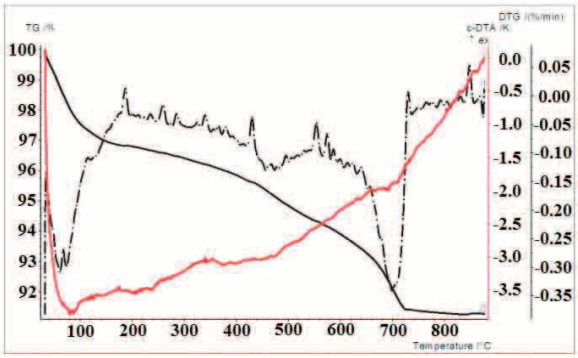
Ключевой стадией в технологии строительной керамики, на которой в процессе спекания формируется прочная водостойкая умереннопористая структура, является обжиг.

Таблица 3. *Структурно-механические свойства исследуемых образцов (температура обжига 1000 °С)*

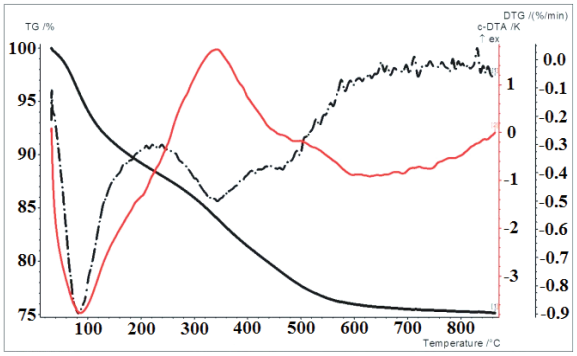
Table 3. *Structural-mechanical properties of the samples (burning temperature is 1000 °C)*

Параметр Parameter	Глина Clay	Глина+осадок Clay+deposit				
		10	15	20	25	30
		%				
Кажущаяся плотность, $\rho_{ср}$, г/см^2 Apparent density, ρ_{av}, g/cm^2	2,04	1,87	1,87	1,86	1,73	1,68
Водопоглощение, *W*, % Water absorption, *W*, %	11,7	15,4	15,27	17,68	20,92	23,4
Прочность на сжатие, σ, кг/см^3 Compression, σ, kg/cm^3	148,5	152	157,1	134	126,7	126,3

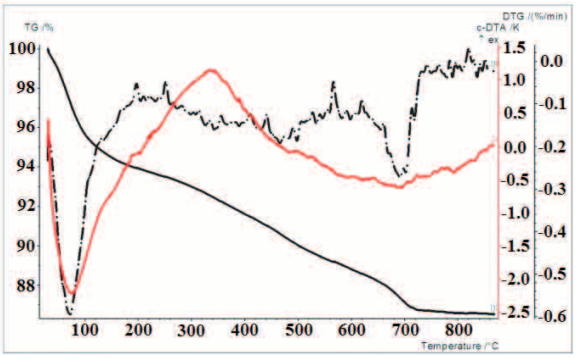
Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что образцы из масс с осадком имеют меньшую кажущуюся плотность и большее водопоглощение по сравнению с образцами без добавки, что обусловлено органоминеральной природой осадка. Обращает внимание, что добавление в состав шихты осадка в количестве 10–15 % не изменяет и даже способствует некоторому увеличению механической прочности. Дальнейшее увеличение количества вводимого осадка снижает механические характеристики обожженных образцов по сравнению с образцами без добавки. С учетом этого, как более рациональный, был выбран состав двухкомпонентной шихты: осадок водоочистки в количестве 15 % и суглинок в количестве 85 %.



а/a



б/b



в/c

Рис. 2. *Термограммы образцов: а) суглинок (Камышевское месторождение; б) осадок водоочистки; в) шихта (суглинок 85 %, осадок 15 %)*

Fig. 2. *Thermographs of the samples: a) Clay loam (Kamyshovskoe deposit); b) water purification deposit; c) feed (Clay loam is 85 %, deposit is 15 %)*

Для анализа процессов, которые будут протекать при обжиге керамической шихты кирпича с добавкой осадка, были проанализированы термограммы глины, осадка и шихты рационального состава (рис. 2). Анализ результатов ДТГ исследуемых составов показывает, что в интервале 60–120 °С наблюдаются эндоэффекты, связанные с удалением адсорбированной воды. В интервале 120–420 °С происходит наиболее интенсивное выго-

рание органических примесей. Процессы дегидратации глинистых минералов, сопровождающиеся разрушением кристаллических решеток, протекают при температурах 540–560 и 660–720 °С. Из высокотемпературных эндоэффектов следует отметить эффекты, связанные с разложением глинистых минералов (545 и 660 °С) и карбонатов (825 °С).

Характер зависимости плавкости камышенского суглинка от температуры (рис. 3), построенной графическим методом по диаграмме состояния CaO-AI_2O_3-SiO_2 [18], позволяет предположить, что данный суглинок относится к трудноспекающимся: спекание до 1150 °С происходит практически без участия расплава.

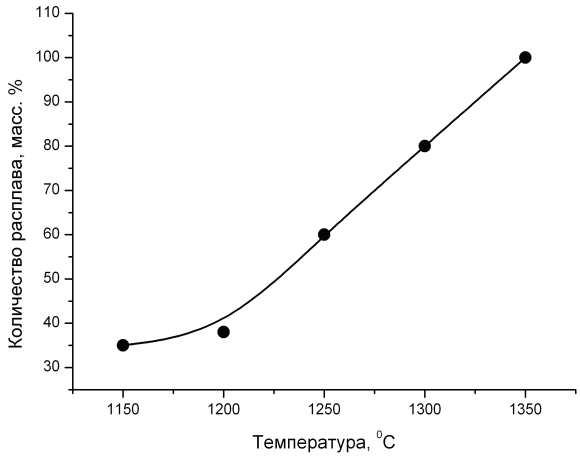


Рис. 3. *Зависимость плавкости камышенского суглинка от температуры, рассчитанная по диаграмме состояния системы CaO-Al_2O_3-SiO_2*

Fig. 3. *Dependence of fusibility of kamyshensky clay loam on temperature calculated by the diagram of state of CaO-Al_2O_3-SiO_2 system*

Анализ экспериментальных данных по изменению кажущейся плотности, водопоглощения и механической прочности образцов в зависимости от температуры их обжига (рис. 4) показывает, что с повышением температуры обжига наблюдается уменьшение водопоглощения и увеличение кажущейся плотности и прочности.

Наибольшей прочностью при сжатии обладают образцы, полученные из шихты с 15 % осадка. При более высоком содержании осадка прочность образцов снижается и практически достигает значений, характерных для образцов из чистого суглинка. Поскольку рентгенофазовый анализ образцов, спеченных в интервале температур до 1050 °С, не выявил образования новых фаз, то сохранение и даже некоторое увеличение прочности у образцов с содержанием осадка до 15 %, по-видимому, связано с изменением структуры пористости. Результаты исследования пористо-капиллярной структуры образцов методом ртутной порометрии (рис. 5) подтверждают предположение об изменении структуры пористости: введение осадка приводит к существенному уменьшению доли объема пор размером 5–50 мкм.

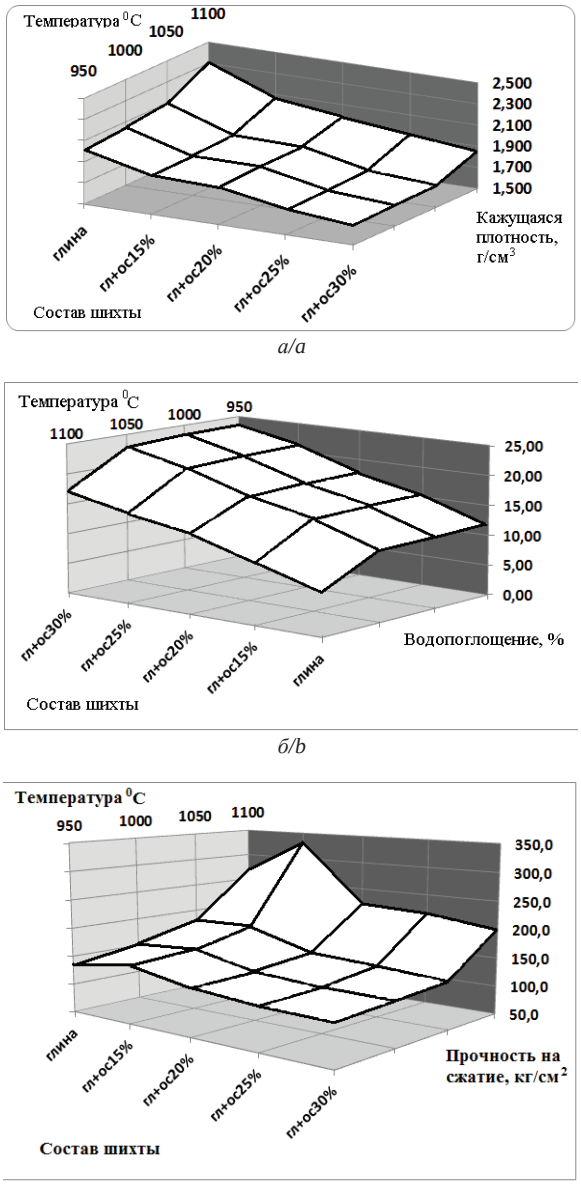


Рис. 4. *Зависимости кажущайся плотности (а), водопоглощения (б) и прочности на сжатие (в) образцов от количества добавляемого осадка в шихту и от температуры спекания*

Fig. 4. *Dependence of apparent density (a), water absorption (b) and compression © of the samples on amount of deposit added into feed and on sintering temperature*

Микроструктура образцов керамики (рис. 6) характеризуется чередованием твердой и пористой фаз с равномерным распределением кристаллических соединений в виде кварца и гематита. Пористая структура образцов керамического кирпича без добавки имеет поры от 30 до 1100 мкм. В структуре керамики на основе шихты из суглинка с добавкой осадка (15 %) диаметр пор имеет меньший разброс и не превышает 850 мкм.

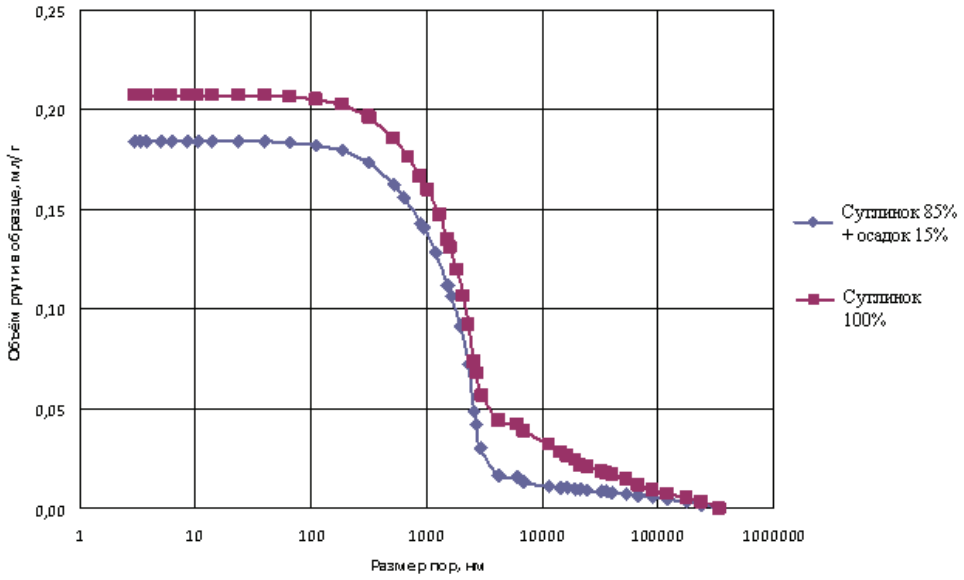
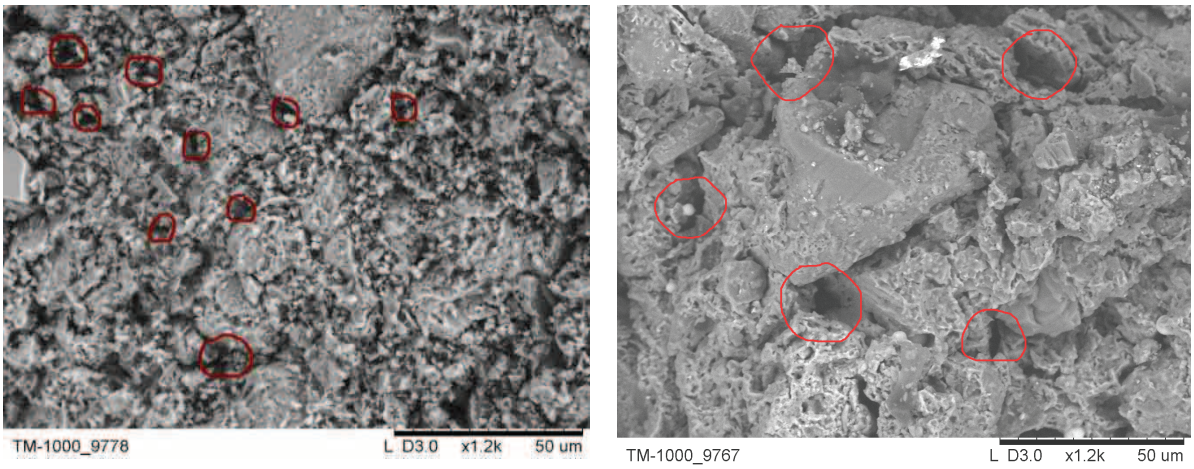


Рис. 5. *Распределение пор в образцах по размерам*

Fig. 5. *Pore size distribution in the samples*



а/a *б/b*

Рис. 6. *Фотографии образцов: а) суглинка; б) шихты (суглинок 85 %, осадок 15 %)*

Fig. 6. *Photos of the samples: a) clay loam; b) feed (clay loam is 85 %, deposit is 15 %)*

Обсуждение результатов

Важнейшая особенность глинистого сырья состоит в том, что чем выше дисперсность, тем большее количество расплава образуется при обжиге. Улучшение спекания таких систем может быть достигнуто при введении в состав шихты добавок в виде плавней или компонентов, взаимодействующих с глинистой составляющей суглинков в твердой фазе [15]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что осадок с водоочистных сооружений (влажность 95–97 %) представляет собой органоминеральную коллоидную систему, обладающую полифункциональным ресурсом для воздействия на процессы спекания и формирования структуры керамики. Введение в состав шихты высокодисперсного компонента – осадка водоочистки, способствует снижению температуры начала образования жидкой фазы по сравнению с чистым суглинком.

Общие закономерности структурных превращений на начальных этапах спекания глин и суглинков достаточно хорошо изучены: при температурах 200–550 °С силикаты теряют кристаллизационную воду, начинаются процессы газовыделения, полиморфные превращения начинаются с температур 500–600 °С [19, 20]. Термограмма шихты из суглинка с добавлением осадка не является простой результирующей термограмм суглинка и осадка. Данное обстоятельство позволяет предположить, что между глиной и осадком происходят определенные физико-химические процессы, обусловленные структурой и свойствами осадка в процессе его образования и превращения в органо-минеральный коллоидный комплекс.

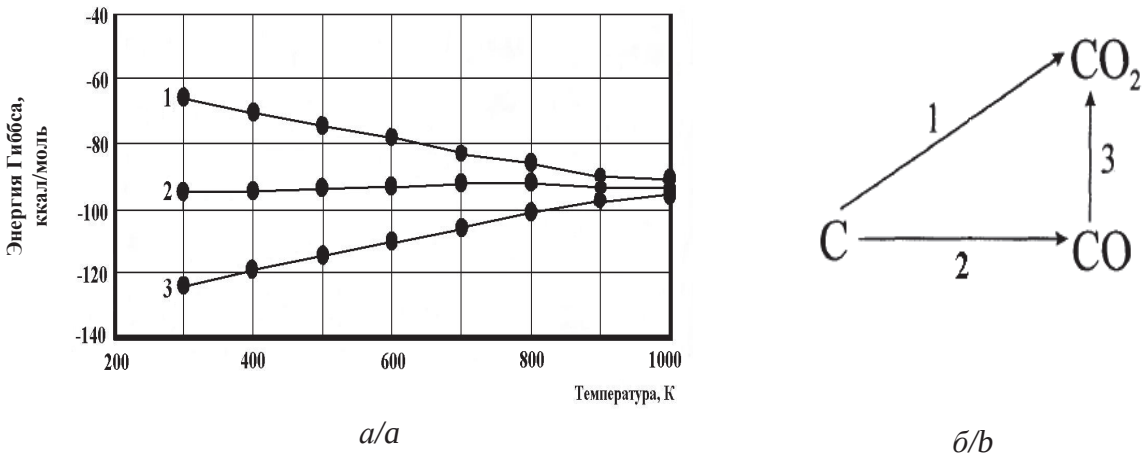


Рис. 7. *Изменение энергии Гиббса от температуры (а) и схема превращения (б) при газификации углерода (реакции 1–3)*

Fig. 7. *Change of Gibbs energy on temperature (a) and the diagram of transformation (b) at carbon gasification (reactions 1–3)*

Учитывая значительное содержание органики в осадке, с достаточно высокой степенью достоверности можно предположить, что выделяющиеся при выгорании органических веществ газообразные продукты будут участвовать в процессах формирования пористой структуры керамического материала, а теплотворная способность осадка положительно скажется на тепловом балансе процесса обжига. Для оценки термодинамических превращений различных органических соединений, содержащихся в осадке, вся сумма содержащихся органических соединений была принята за углерод (С). Расчеты проводились для следующих реакций газификации углерода:

$$C+O_2 \rightarrow CO_2, \quad (1)$$

$$2C+O_2 \rightarrow 2CO, \quad (2)$$

$$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2. \quad (3)$$

Представленные на рис. 7, *а* результаты термодинамических расчетов, выполненные для условий: температурный интервал исследований 298–1000 К; давление 1 атм., показывают, что процессы образования газовой фазы будут протекать по схеме, представленной на рис. 7, *б*.

Заключение

Основой применения осадка для получения керамики на основе суглинков является физическое и химическое сродство их состава и свойств, основанное на их коллоидно-химическом происхождении в природных условиях.

Конечный фазовый состав и структура керамики зависят от кинетики и степени структурных превращений, определяемых внешними (температура обжига) и внутренними (химический, минеральный и фракционный состав шихты) параметрами.

Экспериментально установлено, что рациональное содержание добавки в шихте составляет 15 % по массе. При указанной дозировке пористость керамики увеличивается на 30 % при сохранении прочности, как у образцов из чистого суглинка.

Органоминеральная природа и энергетический потенциал осадка водоочистки, а также высокая степень его технологической готовности (не требует помола) позволят получить экономию за счет уменьшения потребности во внешней тепловой энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любарский В.М. Осадки природных вод и методы их обработки. – М.: Стройиздат, 1980. – 340 с.
2. Запольский А.К. Очистка городских сточных вод основным сульфатом алюминия. // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – № 2. – С. 35–37.
3. Ляпунов И.Н. Основы химии и микробиологии природных и сточных вод. –Екатеринбург: Уральская гос. лес.-тех. академия, 1995. – 212 с.
4. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. – М.: Высшая школа, 1978. – 247 с.
5. Совместная обработка осадков сточных вод и осадков, образующихся на водопроводных станциях / С.В. Яковлев, Б.А., Ганин А.С. Матросов, Б.М. Кольчугин. – М.: Стройиздат, 1990. – 380 с.
6. Sludge treatment, utilization, and disposal / P.T. Bowen, J.E. Hendrick, Th.A. Woodward, L.S. Mitchel, M.P. Lahlou // J. Water Pollut. Control Fed. – 1989. – № 6. – P. 43–55.
7. Журба М.Г., Чернышов А.В., Говорова Ж.М. Обработка промывных вод фильтров и осадков водопроводных станций. – М.: Астрель, 2003. – 410 с.
8. Масса для изготовления строительных материалов: пат. Рос. Федерация № 1834876 СССР, МПК С 04 В 33/00; заявл. 10.03.92; опубл. 15.08.93, Бюл. № 29. – 3 с.
9. Сырьевая смесь для приготовления керамических изделий и способ ее получения: пат. Рос. Федерация № 2005109, МПК С 04 В 33/00, 33/02; заявл. 15.10.91; опубл. 30.12.93, Бюл. № 28. – 4 с.
10. Смесь для изготовления керамических изделий: пат. Рос. Федерация № 2005110, МПК С 04 В 33/02.; заявл. 06.05.92; опубл. 30.12.93, Бюл. № 28. – 3 с.

11. Долгарев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.
12. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач и др. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
13. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с.
14. Беляев А.Н., Щербакова Е.В. Инновационные технологии утилизации отходов // Стройпрофиль. – 2010. – № 2/1. – С. 36–37.
15. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. –М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
16. Шахов С.А., Рудая Т.Л., Кожемяченко А.С. Изучение возможности применения осадка водоочистки при производстве строительной керамики // Известия Вузов. Строительство. – 2013. – № 1. – С. 54–61.
17. Возможности использования вторичного сырья для получения строительной керамики и ситаллов / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, И.В. Кащук // Строительные материалы. – 2000. – № 7. – С. 20–22.
18. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы: Справочник // Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, Н.Н. Курцева и др. – Л.: Наука,1972. – Вып. 3.– 447 с.
19. Chakraborty A.K. Study of phase transformation of Al_2O_3-SiO_2 gel and kaolinitic clay // Trans. Indian. Ceram. Soc. – 1978. – V. 37. – P. 197–200.
20. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28–31.

Поступила 27.06.2014 г.

UDC 691.4+666.7

STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS FROM LOAM WITH ADDITION OF WATER PURIFICATION DEPOSIT

Sergey A. Shakhov,
Dr. Sc., Siberian Transport University, 191, Dusy Kovalchuk street,
Novosibirsk, 630049, Russia. E-mail: sashakhov@mail.ru

Tatyana L. Rudaya,
Siberian Transport University, 191, Dusy Kovalchuk street,
Novosibirsk, 630049, Russia. E-mail: lativtik@ya.ru

Relevance of the work *is caused by the need to expend a source of raw materials of construction industry as well as to develop the effective technology of recycling wastes of drinking water treatment plant.*
The main aim of the research *is to select a rational furnace charge composition based on loam and a deposit formed while treating drinking water to obtain structural ceramics.*
Research methods: *differential and thermal analysis, X-ray phase analysis, mercury measurement of porosity, electronic microscopy.*
Results: *The samples from masses with a deposit have lower apparent density and higher water absorption in comparison with the samples without additive that is caused by organic and mineral nature of a deposit. Addition of 10–15 % of deposit into furnace charge composition doesn't change and even promotes some increase in mechanical durability that is connected with the change in ceramics porosity structure. The further increase in quantity of deposit entered reduces mechanical characteristics of the burned samples in comparison with samples without additive.*
Conclusions: *The deposit possesses a multifunctional resource for impacting agglomeration and formation of ceramics structure. The basis of applying the deposit in loam-based materials is physical and chemical affinity of their structure and properties based on their colloidal and chemical origin in nature. The rational maintenance of the additive in furnace charge amounts to 15 % on weight. The organic and mineral nature and energy potential of water purification deposit as well as a high degree of its technological readiness (doesn't demand a grinding) allow saving due to reduction of requirement for external thermal energy.*

Key words:
Construction ceramics, water purification deposit, quartz, clay particles, porous structure.

REFERENCES

1. Lyubarskiy V.M. *Osadki prirodnykh vod i metody ikh obrabotki* [Precipitation of natural waters and methods of their processing]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1980. 340 p.
2. Zapolskiy A.K. Ochistka gorodskikh stochnykh vod osnovnym sulfatom alyuminiya [Purification of city sewage by the principle aluminum sulfate]. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1987, vol. 9, no. 2, pp. 35–37.
3. Yakovlev S.V., Ganin B.A., Matrosov A.D., Kolchugin B.M. *Sovmestnaya obrabotka osadkov stochnykh vod i osadkov, obrazuyushchikhsya na vodoprovodnykh stantsiyakh* [Joint purification of city sewage and precipitations formed at waterworks]. Moscow, Stroyizdat publ., 1990. 380 p.
4. Golubovskaya E.K. *Biologicheskie osnovy ochistki vody* [Biological bases of water purification]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1978. 247 p.
5. Lyapunov I.N. *Osnovy khimii i mikrobiologii prirodnykh i stochnykh vod* [Fundamentals of chemistry and microbiology of natural and sewage waters]. Ekaterinburg, Uralskaya gos. les.-tekh. Akademiya Press, 1995. 212 p.
6. Bowen P.T., Hendrick J.E., Woodward Th.A., Mitchel L.S., Lahlou M.P. Sludge treatment, utilization, and disposal. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1989, no. 6, pp. 43–55.
7. Zhurba M.G., Chernyshov A.V., Govorova Zh.M. *Obrabotka promyvnykh vod filtrov i osadkov vodoprovodnykh stantsy* [Processing of filter washing waters and rainfall of waterworks]. Moscow, Astrel Publ., 2003. 410 p.
8. Shkatulov A.P. *Massa dlya izgotovleniya stroitelnykh materialov* [Weight for producing construction materials]. Patent RF, no. 1834876 SSSR, MPK C 04 B 33/00, 1993.
9. Shepelev P.V. *Syrevaya smes dlya prigotovleniya keramicheskikh izdeliy i sposob ee polucheniya* [Raw mix for preparing pottery and a way of its obtaining]. Patent RF, no. 2005109, MPK C 04 B 33/00, 33/02, 1993.
10. Shepelev P.V. *Smes dlya izgotovleniya keramicheskikh izdeliy* [Mix for producing pottery]. Patent RF, no. 2005110, MPK C 04 B 33/02, 1993.
11. Dolgarev A.V. *Vtorichnye syrevye resursy v proizvodstve stroitelnykh materialov* [Secondary raw material resources in manufacturing construction materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 456 p.
12. Raevich B.M., Okladnikov V.P., Lygach V.N. *Kompleksnoe ispolzovanie syrya i otkhodov* [Complex use of raw materials and waste]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 288 p.
13. Bozhenov P.I. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya i ekologiya* [Complex use of mineral raw materials and ecology]. Moscow, Assotsyatsii stroitelnykh vuzov Press, 1994. 266 p.
14. Belyaev A.N., Shcherbakova E.V. Innovatsionnye tekhnologii utilizatsii otkhodov [Innovative technologies of recycling]. *Stroyprofil*, 2010, no. 2/1, pp. 36–37.
15. Pavlov V.F. *Fiziko-khimicheskie osnovy obzhiga izdeliy stroitelnoy keramiki* [Physical and chemical bases of roasting the products of construction ceramics]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1977. 240 p.
16. Shakhov S.A., Rudaya T.L., Kozhemyachenko A.S. Izuchenie vozmozhnosti primeneniya osadka vodoochistki pri proizvodstve stroitelnoy keramiki [Studying the possibility of applying water purification deposit when producing construction ceramics]. *Izvestiya Vuzov. Stroitelstvo*, 2013, no. 1, pp. 54–61.
17. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Kashchuk I.V. Vozmozhnosti ispolzovaniya vtorichnogo syrya dlya polucheniya stroitelnoy keramiki i sitallov [Opportunity of applying secondary raw materials for obtaining construction ceramics and glass-ceramics]. *Stroinelnye materialy*, 2000, no. 7, pp. 20–22.
18 Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh system. Troynye sistemy: Spravochnik* [Charts of silicate system condition. Threefold systems: Reference book]. Leningrad, Nauka Publ., 1972. Iss. 3, 447 p.
19. Chakraborty A.K. Study of phase transformation of AI_2O_3-SiO_2 gel and kaolinitic clay. *Trans. Indian. Ceram. Soc.*, 1978, vol. 37, pp. 197–200.
20. Guzman I.Ya. Nekotorye printsypy obrazovaniya poristykh keramicheskikh struktur, svoystva i primenenie [Some principles of formation of porous ceramic structures, properties and application]. *Steklo i keramika*, 2003, no. 9, pp. 28–31.

Received: 27 June 2014.

УДК 546.62:544.778.4:542.943:543.573

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ОКИСЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ В ВОЗДУХЕ

Коршунов Андрей Владимирович,
д-р хим. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. E-mail: korshunov@tpu.ru

Актуальность *исследования закономерностей процесса окисления субмикронных и нанопорошков Al определяется перспективой их использования в качестве добавок в твердые топлива и пиротехнические составы, а также реагентов при получении интерметаллидов и композиционных материалов.*

Цель работы: *установление влияния физико-химических процессов в оксидно-гидроксидной оболочке частиц Al на закономерности процесса окисления микронных, субмикронных и нанопорошков Al при нагревании в воздухе.*

Методы исследования: *дифференциальный термический анализ (SDT Q 600), динамическое рассеяние света (Microsizer-201, Nanosizer ZS), растровая (Quanta 200 3D) и просвечивающая электронная микроскопия (JEOL JEM-3010), атомно-эмиссионная спектроскопия (iCAP 6300 Duo), рентгенофлюоресцентный анализ (Quant'X), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (Shimadzu XRD 6000), ИК-спектроскопия (FTIR Nicolet 5700), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ESCA 310).*

Результаты: *Показано определяющее влияние структурно-фазовых и химических превращений в поверхностных оксидных слоях частиц Al микронного и субмикронного размерного диапазона (разложение гидроксидов, кристаллизация оксидов, фазовые превращения) на температурные интервалы, скорость и полноту окисления образцов Al с различной дисперсностью. Обосновано влияние фазовых превращений оксида алюминия в условиях линейного нагревания порошков Al на температурные интервалы интенсивного окисления металла. Установлены особенности роста зародышей фазы продукта и развития реакционной поверхности в зависимости от природы металла, заключающиеся в локализации реакционного фронта при окислении субмикронных и наночастиц Al, независимом формировании и росте зародышей фазы оксида алюминия. Установлено нивелирование влияния размеров частиц Al на кинетику их окисления при переходе от микронного к субмикронному размерному диапазону.*

Ключевые слова:
Микронные, субмикронные и нанопорошки алюминия; поверхностные оксидные слои; дифференциальный термический анализ; кинетика окисления; формирование и рост зародышей оксида.

Введение

Большое число работ посвящено изучению кинетики и механизма окисления нанопорошков Al (НП) в связи с перспективой их использования в составе высокоэнергетических топлив [1–13]. Вместе с тем данные различных авторов зачастую противоречивы и не позволяют установить причины отличия свойств НП от свойств грубодисперсных порошков. В ряде работ [2–8] с использованием метода термогравиметрии показано, что существенное повышение скорости окисления НП в воздухе в отличие от грубодисперсных порошков наблюдается в интервале температур 450–600 °С, то есть ниже температуры плавления ($t_{пл}$=660 °С) Al. В работах [2, 5, 9] эффект резкого увеличения скорости окисления НП при 450–600 °С авторы объясняют растрескиванием оксидной оболочки частиц вследствие кристаллизации аморфного оксидного слоя, в [4] – воспламенением образца, в [8, 10] – плавлением металла.

Единого мнения о механизме окисления наночастиц Al при $t<t_{пл}$ до сих пор не сформулировано. В работе [5] показано, что механизм низкотемпературного окисления наночастиц Al включает стадию взаимодействия металла с O_2 в кинетическом режиме, в ходе которой происходит увеличение толщины оксидной оболочки. Вторая стадия протекает в диффузионном режиме, скорость процесса определяется диффузией кислорода через оксидный слой. Предложена математическая модель процесса окисления в условиях линейного нагревания на основе аппроксимации ТГ-зависимостей. В соответствии с данными [11] процесс окисления наночастиц Al в воздухе при $t<t_{пл}$ лимитируется диффузией кислорода через оксидную оболочку, при этом образуются пустотелые частицы оксида. При $t>t_{пл}$ процесс окисления сопровождается одновременной диффузией кислорода и алюминия, что приводит к увеличению скорости окисления. В работе [12] приведена расчетная модель окисления сферической наночастицы Al при 500 К на основе теории Кабреры–Мотта, согласно которой процесс окисления протекает под действием градиента потенциала в тонкой оксидной пленке. В соответствии с расчетами равновесная толщина оксидной оболочки на поверхности частиц радиуса 10 и 100 нм практически не различается и составляет ~0,8 нм. Экспериментальных данных в подтверждение предложенной модели не приведено.

Таким образом, влияние дисперсности порошков алюминия на закономерности их окисления в полной мере не изучено, роль оксидной оболочки частиц Al субмикронного размерного диапазона в процессе окисления окончательно не выяснена. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния физико-химических про-

цессов в оксидно-гидроксидной оболочке частиц Al на закономерности процесса окисления микронных, субмикронных и нанопорошков Al при нагревании в воздухе.

Материалы и методы исследования

В работе использованы порошки Al с размером частиц от микронного до субмикронного и наноразмерного (электровзрывные порошки – ЭП) диапазона. Образцы ЭП с контролируемым распределением частиц по диаметру были получены при помощи электрического взрыва проводников (ЭВП) в среде аргона при напряжениях 18...30 кВ и при давлении газа 0,15...0,50 МПа. Формирование пассивирующей оксидной пленки на поверхности частиц ЭП проводили при низких P_{O_2} путем напуска воздуха в камеру накопителя установки ЭВП в течение 2–3 суток. Образцы ЭП были получены ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск).

Дисперсный состав, морфологию и структуру частиц порошков определяли при помощи методов динамического рассеяния света в среде этиленгликоля (Microsizer-201, Nanosizer ZS с He-Ne лазером, λ=632,8 нм), растровой (РЭМ, Quanta 200 3D) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ, JEOL JEM-3010). Элементный состав образцов изучали с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo) и рентгенофлюоресцентного (Quant'X) анализа. Фазовый состав и параметры структуры (среднечисловые/среднеобъёмные размеры областей когерентного рассеяния $D_{окр}$, микроискажения $\Delta d/d$, среднеквадратичные статические смещения u) определяли по данным рентгеноструктурного анализа (РСА, Shimadzu XRD 6000, $Cu_{K\alpha}$-излучение). Состав поверхностного слоя частиц порошков анализировали при помощи ИК-спектроскопии (FTIR Nicolet 5700) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, ESCA 310). Разделение исходных полидисперсных ЭП на фракции проводили при помощи седиментации в органических жидкостях с различной вязкостью (пропанол, ацетон).

Параметры процесса окисления порошков при нагревании в сухом воздухе определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) с применением термоанализатора SDT Q 600 (НАЦ ТПУ). Нагрев навесок (m_0=3...10 мг) порошков проводили до t=1200 °С в открытых алундовых тиглях вместимостью 90 мкл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 3...30 К/мин, а также в изотермических условиях. Объемную скорость потока воздуха через рабочую зону печи изменяли в интервале 50...200 мл/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 К.

Результаты и их обсуждение

Образцы грубодисперсных и ЭП Al представляют собой полидисперсные системы. Частицы микронных промышленных порошков Al (АСД-1, 5...90 мкм; АСД-4, 8...15 мкм; АСД-6, 1...7 мкм) имеют эллипсоидную форму. ЭП состоят из сферических частиц диаметром d=0,03...5 мкм, образующих агрегаты размерами до 20 мкм. Среднечисловой диаметр частиц ЭП составляет 120 нм. Основной кристаллической фазой исследуемых образцов является металлический алюминий, с увеличением дисперсности образцов доля металла уменьшается в интервале w(Al)=82...98 мас. %.

В соответствии с данными РСА (табл. 1) определенной зависимости параметра решетки металла от размеров частиц исследованных образцов не установлено. Для частиц Al субмикронного и наноразмерного диапазона характерно повышение величин микроискажений по сравнению с грубодисперсными порошками в 2–3 раза. С уменьшением диаметра частиц Al происходит уменьшение степени искажения решетки: для частиц нанодисперсного диапазона характерно понижение статических смещений, а также уменьшение различий между среднечисловым и среднеобъемным $D_{окр}$. Уменьшение среднечисловых $D_{окр}$ для частиц микронной фракции по сравнению с субмикронными частицами согласуется с увеличением среднеквадратичных статических смещений u и свидетельствует о возрастании степени разупорядочения структуры за счет увеличения доли границ ОКР [14]. Основной примесью в исследованных порошках Al является Fe, содержание которого изменяется в пределах 0,1...0,3 мас. %.

Таблица 1. *Параметры дисперсности и структуры порошков алюминия*

Table 1. *Parameters of particle size and structure of aluminum powders*

Параметр Parameter	АСД-1 (5–90)	АСД-6 (1–7)	EP (1–4)	SP (0,05–1,1)	НП/NP (0,05–0,2)
	мкм/μm				
$d_{ср}$, мкм	45	3,5	3,0	0,15	0,08
a, Å	4,0480	4,0486	4,0495	4,0490	4,0490
Δa, %	0,03	0,02	0,002	0,01	0,01
$D_{ОКР}$, нм (числ./объёмн.)	50/95	40/75	25/49	27/48	23/49
$\Delta d/d$, %	0,03	0,02	0,07	0,05	0,06
$u \cdot 10^2$, нм	3,7	2,1	2,6	2,0	2,3

Обозначения: МП, СП и НП – электровзрывные микронные, субмикронные и нанопорошки Al.

Symbols: MP, SP, NP – electroexplosive micron, submicron and nanopowders of Al.

Поверхность частиц всех исследованных образцов покрыта рентгеноаморфной оксидно-гидроксидной пленкой, толщина которой составляет в среднем 3...10 нм (рис. 1). В спектрах РФЭС образцов электровзрывных порошков проявляются максимумы, соответствующие металлическому Al и алюминию в степени окисления +3 (рис. 1), а также кислороду и углероду. Величины химического сдвига (энергии связи Al2p3/2 72,8 эВ и Al2p1/2 73,2 эВ, химический сдвиг для Al^{3+} 75,2 и

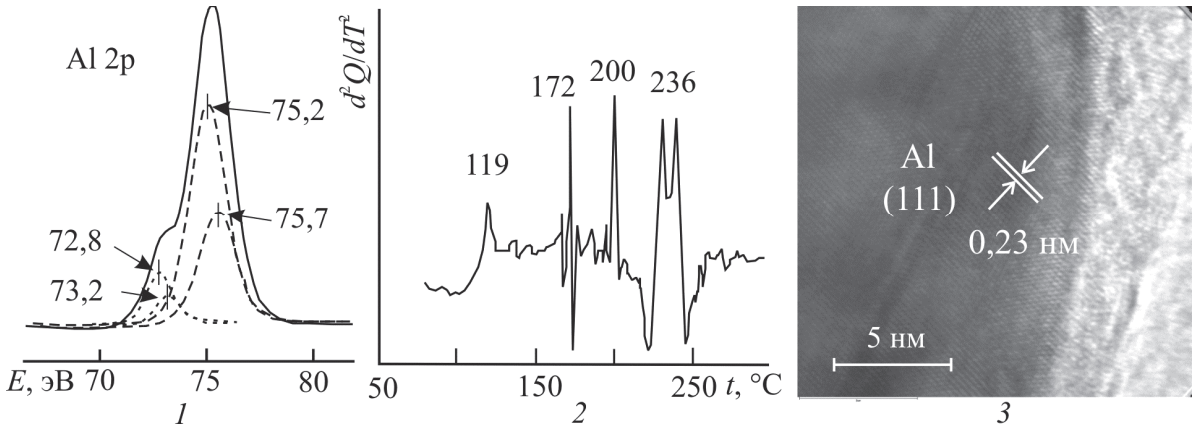


Рис. 1. *Спектр РФЭС электровзрывного порошка Al (1); 2) зависимости второй производной теплового потока по температуре при линейном нагревании электровзрывного порошка Al в атмосфере Ar; 3) микрофотография поверхности субмикронной частицы Al*

Fig. 1. *X-ray photoelectron spectrum of Al electroexplosive powder (1); 2) dependences of the second derivative of thermal flow by the temperature at linear heating of Al electroexplosive powder in Ar atmosphere; 3) TEM-image of Al submicron particle surface*

75,7 эВ) свидетельствуют о том, что поверхностный слой частиц Al включает гидроксиды Al (байерит, бемит). В соответствии с данными ИК-спектроскопии, полосы поглощения при 540...560, 665, 800...900 см$^{-1}$ соответствуют октаэдрической и тетраэдрической координации Al, что свидетельствует о разупорядочении структуры оксидно-гидроксидной оболочки; полосы в интервале 420...437 см$^{-1}$ характерны для связей Al–O в решетке низкотемпературных модификаций оксидов η- и γ-Al_2O_3 [15].

Из результатов ДТА, совмещенного с масс-спектрометрией, следует, что эндоэффекты, зафиксированные при линейном нагревании порошков Al с различной дисперсностью, соответствуют процессам десорбции слабо связанной воды (119 °C), удаления конституционной воды и разложения гидроксидов (172, 200, 236 °C) (рис. 1).

Данные термоанализа показали, что в условиях линейного нагревания прирост массы образцов с различной дисперсностью за счет окисления происходит в несколько стадий: низкотемпературная – ниже температуры плавления Al, характерна для СП Al; высокотемпературные – при t>700 °C (рис. 2). Нагревание высокодисперсных образцов до ~400 °C сопровождается уменьшением массы до

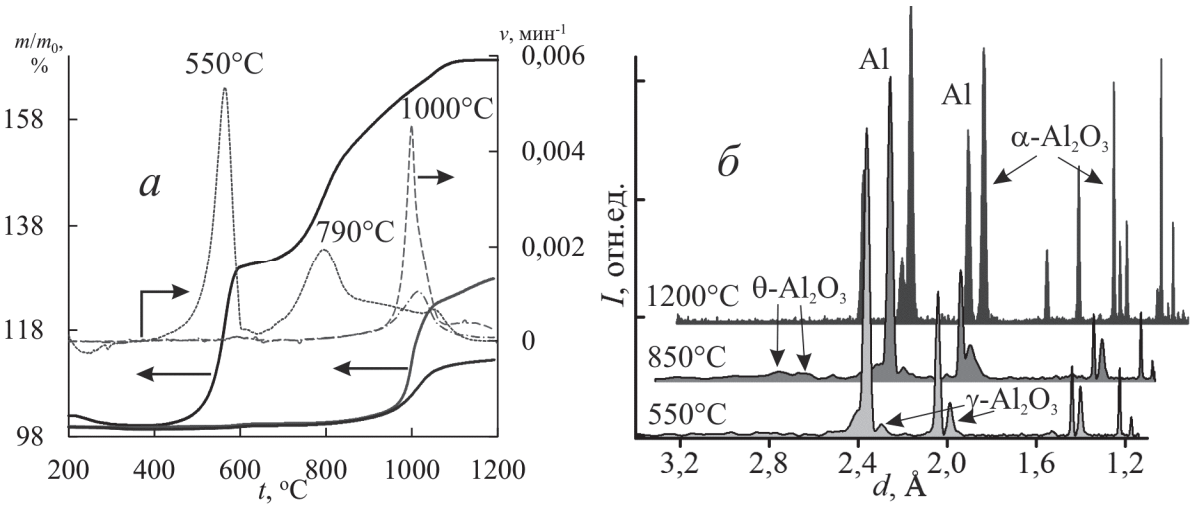


Рис. 2. *ТГ- (m/m_0), ДТГ- (v) зависимости (а) процесса окисления образцов субмикронного (СП Al: $d_{ср}$≈150 нм) и микронных порошков Al (МП, $d_{ср}$≈100 и 4 мкм) в воздухе (m_0=10 мг; v_t=5 К/мин; $V_{возд}$=100 мл/мин); б) рентгенодифрактограммы образцов электровзрывного порошка Al, прокаленных в воздухе (1 ч) при различных температурах (обозначения приведены на рисунке)*

Fig. 2. *TG- (m/m_0), DTG- (v) dependences (a) of oxidation of submicron (SP Al: d_{av}≈150 nm) and micron Al powder (MP, d_{cp}≈100 and 4 μm) samples in the air (m_0=10 mg; v_t=5 K/min; v_{air}=100 ml/min); б) X-ray diffraction patterns of Al electroexplosive powder samples heated in the air (1 h) at different temperatures*

≈2 мас. % за счет удаления воды из оксидно-гидроксидной оболочки частиц (рис. 1, 2). Переход от грубодисперсных порошков АСД к СП и НП сопровождается понижением температуры начала окисления ($t_{но}$) на ?100 градусов, существенным увеличением прироста массы $\Delta m_1/m_0$ и скорости процесса окисления (v) на низкотемпературной стадии (табл. 2). Для субмикронных порошков характерна зависимость скорости окисления от скорости возрастания температуры: при увеличении v_t от 3 до 10 К/мин происходит увеличение $v_{max,1}$ в ~20 раз вследствие существенного перегревания образца в условиях увеличения скорости тепловыделения по сравнению со скоростью теплоотвода, приводящее к тепловому самовозгоранию [13]. Для грубодисперсных образцов такой эффект не проявляется.

В интервале 450–600 °С окисление СП и НП Al протекает интенсивно до высоких значений степени превращения α≈35–38 %, зависимость которой от дисперсности образцов явно не выражена (табл. 2). Продуктом окисления СП на низкотемпературной стадии является γ-Al_2O_3 (рис. 2). При более высоких температурах параметры процесса окисления порошков Al с различной дисперсностью близки (рис. 2). При этом окисление частиц АСД-1 характеризуется низкими величинами прироста массы ($\Delta m_1/m_0$≈0,2 %) вплоть до 900 °С (рис. 2). Продуктом высокотемпературного окисления является α-Al_2O_3 (рис. 2).

Таблица 2. *Параметры процесса окисления образцов Al с различной дисперсностью при нагревании в воздухе (m_0=10 мг, v_t=5 К/мин, $v_{возд}$=100 мл/мин)*

Table 2. *Parameters of oxidation of Al powders with various particle sizes being heated in the air (m_0=10 mg, v_t=5 K/min, v_{air}=100 ml/min)*

Образец (интервал распред., мкм) Sample (distribution interval, μm)		$d_{ср}$, мкм d_{av}, μm	$t_{но}$, °С $t_{оп}$, °С	$t_{max,1}$, °С	$v_{max,1}\cdot10^2$, мин$^{-1}$	$\Delta m_1/m_0$, %
АСД-1 (5–90)		15	570	596	0,10	0,20
АСД-4 (8–15)		8	560	597	0,36	0,7
АСД-6 (1–7)		3	556	593	0,58	1,6
ЭП (0,03–4)	ЕР	0,12	400	535	114,0	26,5
ЭП (0,03–4)		0,12	475	563	5,6	22
ЭП (1–4)		1,0	480	563	6,8	18,6
ЭП (0,03–1)		0,12	480	554	6,4	20,0
ЭП (0,03–0,8)		0,12	475	573	6,5	23,5
ЭП (0,03–0,2)		0,07	475	565	6,5	24,3

Из анализа результатов ДТА следует, что величины $t_{но}$ и t_{max} на низкотемпературной стадии (при $t<t_{пл}$ Al) образцов Al в широком диапазоне дисперсности (от десятков микрон до нанометрового диапазона) в среднем составляют 470–580 и 550–600 °С, соответственно (табл. 2). Величины скорости процесса и прироста массы за счет окисления при переходе от микронных к субмикронным порошкам в относительно широком размерном диапазоне достигают предельных значений, составляющих (5...7)·10^2 мин$^{-1}$ и 20–27 %, соответственно.

Размерная зависимость параметров окисления порошков Al в условиях линейного нагревания (5–10 К/мин) в воздухе проявляется следующим образом: максимальные значения скорости окисления и грубодисперсных образцов с d>10 мкм (v_{max}=0,01–0,05 мин$^{-1}$) достигаются при 1010–1050 °С, при этом прирост массы при уменьшении $d_{ср}$ от ~100 до 15 мкм возрастает от 7,5 до 17,5 % (рис. 2). Переход к субмикронным порошкам с $d_{ср}$<1 мкм сопровождается переходом процесса в область более низких температур с двумя максимумами скорости при 560–590 и ≈800 °С (v_{max}≈0,07 и 0,02 мин$^{-1}$), прирост массы образцов достигает 18–25 и 45 %, соответственно. По-видимому, принципиальные различия в скорости процесса и глубине его протекания для этих структурных и размерных состояний металла определяются закономерностями формирования оксида в этих условиях, который для грубодисперсных образцов проявляет защитную функцию и предотвращает их дальнейшее окисления до более высоких температур, а для наночастиц Al защитная функция формирующегося при данных температурах оксидного слоя не проявляется.

Влияние поверхностного оксидно-гидроксидного слоя порошков Al на окисление металла при нагревании определяется совокупностью процессов разложения гидроксидов при t<300 °С, кристаллизации и полиморфных превращений оксида при более высоких температурах [15–18]. Кристаллизация и полиморфные переходы в оксидных слоях приводят к изменению их структуры, сплошности и обусловливают снижение защитной функции по отношению к окислению металла. Сопряженное протекание процессов разложения/кристаллизации в оксидно-гидроксидных слоях приводит к различиям термических характеристик субмикронных и нанопорошков Al. Анализ данных ДТА для различных фракций электровзрывных порошков Al показал, что переход от субмикронного к наноразмерному диапазону сопровождается понижением температуры начала интенсивного окисления, возрастанию величины прироста массы на низкотемпературной стадии и увеличению теплового эффекта процесса (в ~2 раза) (рис. 3).

В связи с тем, что при близких значениях толщины оксидных слоев доля металлической составляющей в НП Al меньше на 20–30 %, чем в СП, а доля адсорбированной и связанной воды в составе поверхностных слоев больше на 1–2 мас. %, разложение гидроксидов и последующая кристаллизация оксида протекают более интенсивно и приводят к большей степени деструкции оксидной оболочки частиц, являющейся одной из причин возрастания скорости окисления субмикронных металла. Для микронных порошков АСД-1, АСД-4 и АСД-6 доля связанной воды в составе оксидно-гидроксидных оболочек частиц Al существенно меньше, в связи с чем эффекты разложения/кристаллизации в интервале температур t<550 °С проявляются в меньшей степени (рис. 3).

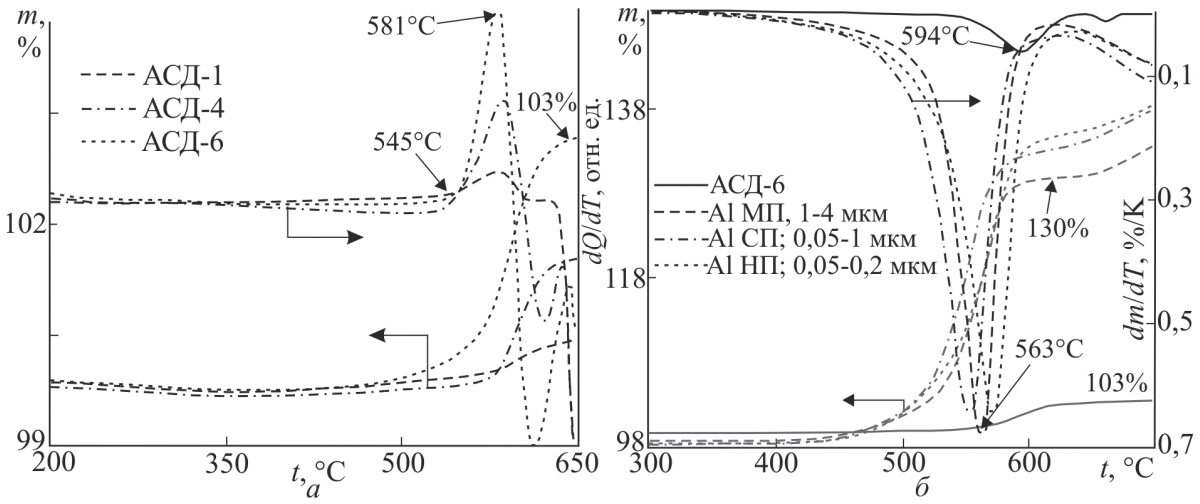


Рис. 3. *ТГ-, ДТА- (а, б) и ДТГ- (б) зависимости процесса окисления порошков Al с различной дисперсностью в воздухе в условиях линейного нагревания (обозначения приведены на рис.; m_0=10 мг; v_t=10 (а) и 5 (б) К/мин; $v_{возд}$=100 мл/мин)*

Fig. 3. *TG-, DTA- (а, б) and DTG- dependences of oxidation of Al powders with different particle size in the air under linear heating (m_0=10 mg; v_t=10 (a) and 5 (б) K/min; v_{air}=100 ml/min)*

При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация оксида, сопровождающаяся локальной потерей сплошности оксидной пленки, это определяет температурный интервал начала окисления t=480–540 °С (рис. 2, 3). Максимальная скорость процесса окисления субмикронных частиц Al достигается при 560–590 °С; этот температурный интервал практически не зависит от дисперсности порошков при d<5 мкм (рис. 3). Близкие значения скорости процесса, не зависящие от размерного фактора при d<1 мкм, свидетельствуют о нивелировании размерной зависимости реакционной способности СП и НП Al по отношению к окислению в данном размерном диапазоне.

При $t>t_{пл}$ в условиях линейного нагревания скорость процесса окисления частиц Al определяется полиморфными превращениями оксида, которые также сопровождаются потерей сплошности оксидных пленок при протекании структурных изменений и приводят к ускорению окисления металла (рис. 2). Из совокупности данных ДТА и РФА следует, что максимумы скорости окисления нагревания при t≈800 °С соответствуют фазовому переходу γ-Al_2O_3→θ-Al_2O_3, при t≈1000 °С – образованию высокотемпературной модификации α-Al_2O_3 (рис. 2). Аналогично при температурах, намного превышающих температуру плавления металла, высокодисперсные порошки Al взаимодействуют с газообразными реагентами (кислородом, азотом) более интенсивно, хотя при этих условиях окислению подвергается жидкий металл и структурные факторы не оказывают влияния на протекание процесса [13, 18].

В изотермических условиях влияние размерного фактора на процесс окисления субмикронных и нанопорошков Al проявляется в изменении вида кинетических зависимостей степени превращения от времени $\alpha=f(\tau)$ и существенным возрастанием степени превращения в сходных температурных интервалах (рис. 4). Переход от параболической зависимости $\alpha^2=f(\tau)$, характерной для АСД-6 (рис. 4), к линейной $\alpha=f(\tau)$ для СП и НП Al свидетельствует о том, что образующийся в ходе окисления субмикронных и наночастиц Al оксидный слой не обладает высоким диффузионным сопротивлением, в данном интервале α процесс протекает преимущественно в кинетическом режиме [13, 19].

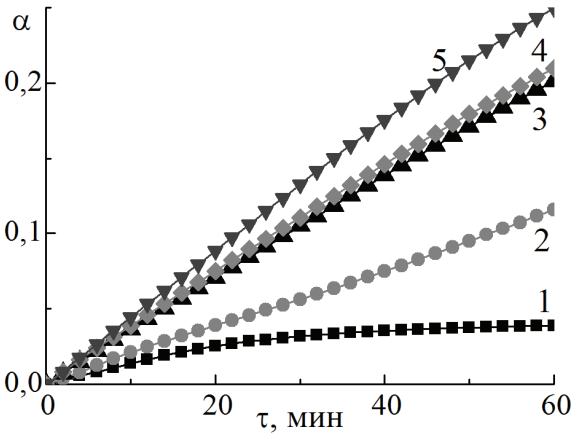
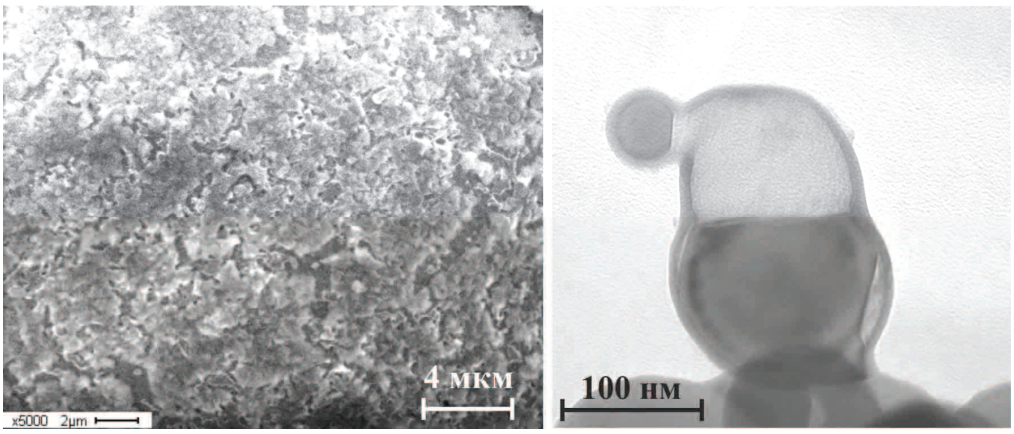


Рис. 4. *Зависимости $\alpha=f(\tau)$ при окислении порошков Al с различной дисперсностью: 1) АСД-6, 550 °С; 2–5) ЭП Al, 500 °С: 2) d=1–4 мкм; 3) d= 0,05–0,9 мкм; 4) d=0,05–1,1 мкм; 5) d=0,05–0,2 мкм*

Fig. 4. *Dependences of $\alpha=f(\tau)$ at oxidation of Al powders wit different particle size: 1) АСД-6, 550 °С; 2–5) EP Al, 500 °С; d: 2) 1–4; 3) 0,05–0,9; 4) 0,05–1,1; 5) 0,05–0,2 μm*

Анализ результатов ПЭМ исследования структуры промежуточных продуктов окисления показал, что протекание процесса окисления, соответствующего линейным участкам $\alpha=f(\tau)$ (рис. 4), обусловлено локальным отслаиванием и разрывом оксидной пленки, вследствие которого на незащи-



а/a *б/b*

Рис. 5. *Морфология оксидного слоя на поверхности частиц Al микронного (АСД-1) и наноразмерного (электровзрывной порошок) диапазона, прокаленных (1 ч) в воздухе при а) 630 и б) 450 °С*

Fig. 5. *Morphology of oxide layer on Al particle surface of micron (ASD-1) and nanosize (electroexplosive powder) range heated (1 h) in the air at a) 630; b) 450 °C*

щенных участках поверхности металла протекает реакция Al с кислородом. В случае грубодисперсных порошков взаимодействие приводит к восстановлению сплошного защитного слоя, что позволяет объяснить наличие участка замедления процесса окисления на кинетических кривых при α>0,002–0,003 (рис. 4, 5). При этом вид зависимости $\alpha=f(\tau)$ после выхода на насыщение соответствует промежуточному между параболической и кубической типу зависимости. Это свидетельствует о формировании оксидной пленки с высоким диффузионным сопротивлением, предотвращающей дальнейшее окисление Al вплоть до $t\approx800$ °С (рис. 5).

На основе совокупности результатов ДТА и ПЭМ установлено, что причинами различия в закономерностях низкотемпературного окисления порошков Al с различной дисперсностью являются особенности процессов формирования зародышей и развития реакционного фронта. Для субмикронных и наночастиц Al формирование зародышей оксида носит локальный характер, их рост протекает независимо друг от друга и не приводит к образованию сплошного защитного слоя, а скорость процесса не связана с суммарной площадью межфазной поверхности металл/газ: при высокой степени локализации реакции на поверхности частиц формируется неплотный слой конденсированного продукта (рис. 5, 6).

В связи с тем, что размеры наночастиц Al и зародышей фазы оксида сопоставимы (рис. 6), суммарное число растущих зародышей на поверхности частиц Al при увеличении дисперсности образцов СП Al выходит на предел, что позволяет объяснить сходство кинетических параметров окисления для относительно широкого размерного диапазона частиц Al (рис. 3, 4; табл. 2). Независимый характер роста зародышей γ-Al_2O_3 при окислении СП и НП Al приводит к формированию неплотного оксидного слоя (рис. 6). По этим причинам процесс окисления не лимитируется массопереносом через оксидные слои, а определяется скоростью химической реакции на границе раздела металл/газ [13, 19].

Таким образом, отличие механизма процесса окисления грубодисперсных и субмикронных порошков Al проявляется в совокупном влиянии раз-

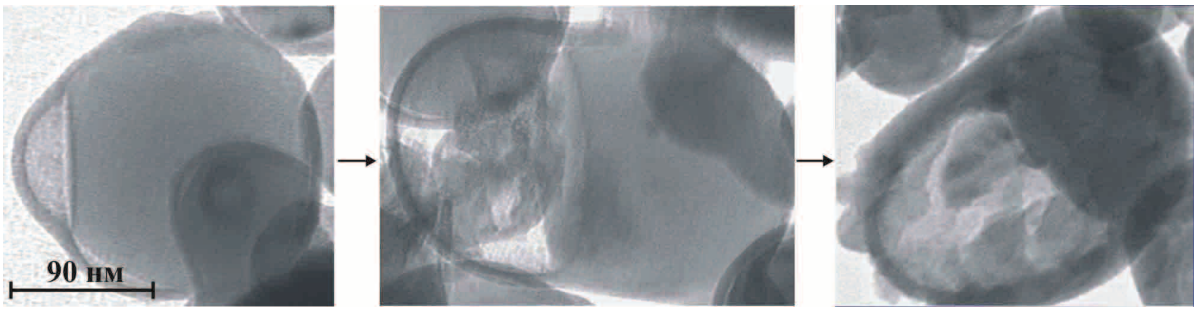


Рис. 6. *Последовательность развития реакционной поверхности и роста зародышей фазы γ-Al_2O_3 в процессе окисления наночастиц Al в воздухе при 450 °С*

Fig. 6. *Sequence of reaction surface development and growth of nuclei of phase γ-Al_2O_3 during Al nanoparticle oxidation in the air at 450 °C*

мерного и структурного факторов: неравномерное развитие фронта окисления приводит к локальному образованию оксида (а не увеличению толщины оксидной оболочки), изменению формы частицы с последующим отслаиванием и разрывом оболочки (рис. 5, 6). Этот эффект проявляется для частиц Al в относительно широком размерном диапазоне, что обусловливает близкие значения кинетических параметров для высокодисперсных порошков с различным интервалом распределения частиц.

Выводы

1. Температурный интервал начала низкотемпературного окисления (480–540 °С) и температуры максимума скорости окисления (550–590 °С) субмикронных и нанопорошков Al в воздухе не зависят от вида распределения частиц по диаметру, а определяются совокупностью процессов термического разложения гидроксидов в составе оксидно-гидроксидной оболочки частиц Al и кристаллизации поверхностного оксида, в результате которых происходит локальная потеря сплошности оксидной пленки.
2. Максимумы скорости высокотемпературного окисления порошков Al при ≈800 и 1000–1050 °С обусловлены изменением структуры оксидного слоя за счет фазовых переходов оксида γ-Al_2O_3 в высокотемпературные модификации θ- и α-Al_2O_3.
3. Установлен эффект неравномерного роста оксидного слоя при окислении субмикронных и нанопорошков Al при t>400 °С, который приводит к разрыву оксидной оболочки, возрастанию скорости окисления и переходу процесса из диффузионного в кинетический режим. Формирование зародышей фазы оксида носит локальный и независимый характер, их рост приводит к образованию неплотного слоя. При этом реакционный фронт окисления развивается локально, скорость процесса не связана с суммарной площадью межфазной поверхности металл/газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications / Eds. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, G. Dowson. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 621 p.
2. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
3. Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков / В.Г. Шевченко, В.И. Кононенко, И.Н. Латош и др. // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – № 5. – С. 68–71.
4. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 155 с.
5. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale / N. Eisenreich, H. Fietzek, M. del Mar Juez-Lorenzo, et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2004. – V. 29. – № 3. – P. 137–145.
6. Mechanochemically activated nano-aluminium: Oxidation behaviour / A. Pivkina, A. Streletskii, I. Kolbanev, et al. // J. Mat. Sci. – 2004. – V. 39. – № 16–17. – P. 5451–5453.
7. Kwon Y.-S., Gromov A.A., Strokova J.I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – № 12. – P. 5558–5564.
8. Oxidation and melting of aluminum nanopowders / M.A. Trunov, S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 26. – P. 13094–13099.
9. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles / A. Rai, D. Lee, K. Park, M. Zachariah // J. Phys. Chem. B. – V. 108. – № 39. – P. 14793–14795.
10. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия / В.Г. Шевченко, М.А. Булатов, В.И. Кононенко и др. // Порошковая металлургия. – 1988. – № 2. – С. 1–5.
11. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation / A. Rai, K. Park, L. Zhou, M. Zachariah // Combustion Theory and Modeling. – 2006. – V. 10. – № 5. – P. 843–859.
12. Ermoline A., Dreizin E. Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V. 505. – № 1/3. – P. 47–50.
13. The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air / A.V. Korshunov, A.P. Il'in, N.I. Radishevskaya, T.P. Morozova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – № 9. – P. 1576–1584.
14. Коршунов А.В. Размерная зависимость параметров структуры частиц электровзрывных порошков металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 16–22.
15. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Влияние условий синтеза на структуру и свойства ультрадисперсных оксигидроксидов алюминия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 427–432.
16. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides // J. Therm. Anal. – 1987. – V. 32. – № 1. – P.61–70.
17. Реальная структура метастабильных форм оксида алюминия / А.С. Иванова, Г.С. Литвак, Г.Н. Крюкова и др. // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 137–141.
18. Korshunov A.V. Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85. – № 7. – P. 1202–1210.
19. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 28–36.

Поступила 11.07.2014 г.

UDC 546.62:544.778.4:542.943:543.573

INFLUENCE OF CHEMICAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN OXIDE–HYDROXIDE SHELL OF ALUMINUM PARTICLES OF DIFFERENT SIZES ON THEIR OXIDATION BEING HEATED IN AIR

Andrey V. Korshunov,
Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: korshunov@tpu.ru

Relevance of researching the rules of Al submicron and nanopowders oxidation is determined by the prospects of the powders use as additives in solid fuels and in pyrotechnic compositions, as reagents in preparation of intermetallic compounds and composites.
The aim of the research *is to determine the influence of physicochemical processes in oxide-hydroxide shell of Al particles on mechanism of oxidation of Al micron, submicron and nanopowders when heated in air.*
The methods used in the research: *differential thermal analysis (SDT Q 600), dynamic light scattering (Microsizer-201, Nanosizer ZS), scanning (Quanta 200 3D) and transmission electron microscopy (JEOL JEM-3010), atomic-emission spectroscopy (iCAP 6300 Duo), X-ray fluorescence analysis (Quant'X), X-ray diffraction (Shimadzu XRD 6000), infrared spectroscopy (FTIR Nicolet 5700), X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA 310).*
The results: *The paper demonstrates the determining influence of phase and chemical transformations in superficial oxide shells of Al particles of micron and submicron sizes (decomposition of Al hydroxides, crystallization of amorphous oxide, phase transformations) on temperature intervals and rate of Al powders oxidation. The influence of phase transformations of Al oxide on low and high temperature oxidation when linearly heated in air is studied. The author has determined the details of reaction surface development and oxide nuclei formation and growth during Al oxidation which consist in strong oxidation localization on the surface of an Al submicron or nanoparticles and by independent formation and growth of the oxide nuclei. The leveling of the size effect on Al particles oxidation kinetics was proved when Al particle size decreased from micron to submicron range.*

Key words:
Aluminum micron, submicron and nanopowders; superficial oxide shells; differential thermal analysis; kinetics of oxidation; formation and growth of the oxide nuclei.

REFERENCES

1. *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*. Eds. O.D. Neikov, S.S. Naboychenko, and G. Dowson. Amsterdam, Elsevier, 2009. 621 p.
2. Ilyin A.P., Gromov A.A. *Goreniye alyuminiya i bora v sverkhtonkom sostoyanii* [Combustion of ultrafine aluminum and boron powders]. Tomsk, Tom. State University press, 2002. 154 p.
3. Shevchenko V.G., Kononenko V.I., Latosh I.N. Vliyanie razmernogo faktora i legirovaniya na protsess okisleniya alyuminievykh poroshkov [Influence of size and alloying on oxidation of aluminum powders]. *Fizika goreniya i vzryva*, 1994, vol. 30, no. 5, pp. 68–71.
4. Proskurovskaya L.T. Fiziko-khimicheskiye svoystva elektrovzryvnykh ultradispersnykh poroshkov aluminiya. Dis. Kand. Nauk [Physico-chemical properties of electroexplosive aluminum powders]. Tomsk, TGU Press, 1988. 155 p.
5. Eisenreich N., Fietzek H., del Mar Juez-Lorenzo M. On the mechanism of low temperature oxidation for aluminum particles down to the nano-scale. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, vol. 29, no. 3, pp. 137–145.
6. Pivkina A., Streletskii A., Kolbanev I. Mechanochemically activated nano-aluminium: Oxidation behavior. *J. Mat. Sci.*, 2004, vol. 39, no. 16–17, pp. 5451–5453.
7. Kwon Y.-S., Gromov A.A., Strokova J.I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, vol. 253, no. 12, pp. 5558–5564.
8. Trunov M.A., Umbrajkar S.M., Schoenitz M. Oxidation and melting of aluminum nanopowders. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 26, pp. 13094–13099.
9. Rai A., Lee D., Park K., Zachariah M. Importance of phase change of aluminum in oxidation of aluminum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 39, pp. 14793–14795.
10. Shevchenko V.G., Bulatov M.A., Kononenko V.I. Vliyaniye svoystv poverkhnostnogo sloya oksida na okisleniye poroshkov aluminiya [Influence of properties of superficial oxide layer on oxidation of aluminum powders]. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1988, no. 2, pp. 1–5.
11. Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation. *Combustion Theory and Modeling*, 2006, vol. 10, no. 5, pp. 843–859.
12. Ermoline A., Dreizin E. Equations for the Cabrera–Mott kinetics of oxidation for spherical nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, vol. 505, no. 1/3, pp. 47–50.
13. Korshunov A.V., Il'in A.P., Radishevskaya N.I., Morozova T.P. The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 9, pp. 1576–1584.
14. Korshunov A.V. Razmernaya zavisimost parametrov struktury chastits elektrovzryvnykh poroshkov metallov [Influence of particles size on the structure of electroexplosive metal powders]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 16–22.
15. Volkova G.I., Ivanov V.G., Kukharenko O.A. Vliyaniye usloviy sinteza na strukturu i svoystva ultradispersnykh oksigidroksidov aluminiya [Influence of synthesis conditions on structure and properties of ultrafine aluminum (hydr) oxides]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2005, vol. 13, no. 3, pp. 427–432.
16. Sato T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides. *J. Therm. Anal.*, 1987, vol. 32, no. 1, pp. 61–70.
17. Ivanova A.S., Litvak G.S., Kryukova G.N. Realnaya struktura metastabilnykh form oksida aluminiya [Real structure of metastable forms of aluminum oxide]. *Kinetika i kataliz*, 2000, vol. 41, no. 1, pp. 137–141.
18. Korshunov A.V. Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 85, no. 7, pp. 1202–1210.
19. Korshunov A.V. Razmernye i strukturnye effekty pri okislenii chastits metallov [Size and structure effects in oxidation of metal particles]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 28–36.

Received: 11 July 2014.

УДК 541.128:542.943:547.211:546.74

НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галанов Сергей Иванович,
канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна,
канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Жердева Александра Валериевна,
студент химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Голещихина Александра Андреевна,
студент химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Изучение никель-содержащих систем, полученных различными способами в реакции парциального окисления углеводородов до синтез-газа, является перспективным для технологии катализаторов.
Цель работы: *синтез и сопоставление характеристик никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа, основными параметрами являются размер кристаллитов активного компонента и производительность катализатора по синтез-газу.*
Методы исследования: *хроматография, определение площади удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, электронная растровая микроскопия, элементный анализ, рентгенофазовый анализ.*
Результаты: *Для реакции парциального каталитического окисления природного газа для получения высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу имеет значение дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитически активную поверхность металла. Для блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, воздействие реакционной среды при высоких температурах реакции в течение 20–25 часов способствует увеличению суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 7,1·10³ см³(синтез-газа)/см³(катализатора)·ч. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, показано, что химический состав оксидной фазы влияет на размер частиц металлического никеля. Для гранулированных катализаторов, полученных методом осаждения после 25 часовой эксплуатации, средний размер частиц (по ОКР) металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в катализаторах, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 8,1·10³ см³/см³·ч при снижении средней температуры по слою катализатора на ~100 °С по сравнению с блоками, полученными самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.*

Ключевые слова:
Никель-содержащие системы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, химическое осаждение, парциальное окисление углеводородов, дисперсность

Развитие водородной энергетики подразумевает использование водорода в различных энергетических процессах: как основного вида топлива для топливных элементов (ТВЭ) или как вспомогательного сырьевого потока для улучшения характеристик используемых углеводородных энергоносителей. В ближайшей перспективе основными производственными процессами получения водорода в промышленных масштабах остается конверсия природного газа, основным углеводородным компонентом которого является метан [1–3].

Конверсия углеводородов (метана) в синтез-газ может протекать по следующим реакциям:

паровая конверсия (паровой риформинг)

$$CH_4+H_2O \Leftrightarrow CO+3H_2+226 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

углекислотная конверсия метана (сухой риформинг)

$$CH_4+CO_2 \Leftrightarrow 2CO+2H_2+261 \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

парциальное окисление метана кислородом

$$2CH_4+O_2 \Leftrightarrow CO+2H_2-34 \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

Две первые реакции сильно эндотермические (протекают с поглощением тепла), реакция 3 сла-

бо экзотермическая. В настоящее время используется паровая конверсия природного газа или совмещенная паровая конверсия с дозированием CO_2, парокислородная конверсия метана или гомогенное парциальное окисление метана кислородом реализовано фирмой Shell [2–4], предлагаются комбинированные способы получения водорода, совмещающие реакции 1–3 [5]. Все вышеупомянутые технологии получения синтез-газа становятся рентабельны при больших мощностях производства. Для получения водородсодержащих газов в малых объемах предлагается использовать модернизированные двигатели внутреннего сгорания, в которых осуществляется парциальное окисление метана в синтез-газ с попутной выработкой электроэнергии генератором, расположенным на валу двигателя; генераторы на основе радиационной горелки; видоизмененные ракетные двигатели; различные плазмохимические способы генерации синтез-газа [1, 4]. Все вышеперечисленные методы получения синтез-газа сохраняют недостатки, присущие гомогенному окислению углеводородов до CO и H_2, а именно – сажеобразование, чувствительность к химическому составу углеводородного сырья, пониженным содержанием водорода в синтез-газе, необходимость работы в соотношении окислитель/углеводород значительно выше стехиометрического, а также проблема в масштабировании установок.

Разрабатываемый альтернативный метод – парциальное (селективное) каталитическое окисление (ПКО) природного газа кислородом воздуха. Эта экзотермическая (с выделением тепла) реакция может проводиться на монолитных или гранулированных катализаторах в автотермическом режиме при малом времени контакта (0,001–0,5 с), что позволяет обеспечить высокую производительность при малых размерах реактора и, таким образом, существенно снизить габариты и стоимость оборудования, а также уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [6–8]. Монолитные газопроницаемые блоки (керамические [6] или металлические [9]) используются с нанесенным активным компонентом, чаще всего это металлы платиновой группы: Pt, Rh, Pd или Ni, Co [3, 8]. Существенным недостатком является многостадийность в приготовлении блоков и вероятность отслоения активного компонента от носителя при наличии температурных градиентов по слою катализатора или термоударов.

Принципиально иным является подход, ориентированный на изготовление монолитного катализатора, имеющего высокое соотношение «геометрическая поверхность/объем» с активным компонентом, включенным непосредственно в сотовую структуру. Это можно реализовать в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [10], варьируя металлическую и оксидную составляющую в носителе [11]. Недостатком монолитов как катализаторов являются также проблемы масштабирования и проблема разработки специальных конструкций реакторов [12], в этом плане гранулированные каталитические системы имеют значительные преимущества.

Цель работы – синтез и сопоставление характеристик никель-содержащих блочных катализаторов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с гранулированными каталитическими системами в реакции парциального окисления природного газа; основными параметрами являются размер кристаллитов активного компонента и производительность катализатора по синтез-газу.

Материалы и методы исследования

Для получения монолитных катализаторов в качестве исходных реагентов использовали порошки NiO, MgO, Al, Ni, Al_2O_3, $MgCO_3$, СВ-синтез осуществлялся по методике [10, 13], полученные образцы содержали различное количество Ni и обозначались как Ni-39, Ni-47, Ni-53, Ni-63; число обозначает % массовое содержание никеля в блоке. Полученные СВС каталитические блоки диаметром 1 см и высотой 1,5 см тестировали в интервалах температур от 700 до 900 °С и при времени контакта 0,25 с при соотношении «природный газ/воздух»=1:2,6 об. Использовался природный газ следующего состава: CH_4 – 89,8; C_2H_6 – 4,4; C_3H_8 – 2,4; C_4H_{10} – 1,2; C_5H_{12} – 0,1 об. %, остальное – азот и CO_2.

Синтез гранулированных катализаторов осуществляли методом совместного соосаждения. Использовали реактивы Acros: $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Na_2CO_3 – осадитель. Образцы синтезировали следующим образом: в смесь рассчитанных объемов растворов нитратов циркония или магния, или алюминия (С=0,25 моль/л) и $Ni(NO_3)_2$ (С=0,058 моль/л), доведенную до кипения, приливали двукратный избыток раствора Na_2CO_3 (С=0,5 моль/л). Полученную суспензию кипятили 0,5 ч до прекращения газовыделения, после охлаждения центрифугировали и промывали бидистиллированной водой до pH=7. Полученный осадок просушивали при 60 °С в течение 2 ч и при 110 °С в течение 4 ч, затем образцы прокаливали в режиме подъема температуры от 20 до 900 °С со скоростью нагрева 10°/мин в токе воздуха с выдержкой при 900 °С в течение 4 ч. Перед проведением экспериментов катализатор восстанавливали в реакторе азот/водородной смесью (соотношение 1:1), время контакта – 1,0 с, при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 400 °С с выдержкой при 400 °С в течение 1 ч.

Анализ газовых смесей осуществляли при использовании газового хроматографа «Кристалл-5000.1» [14] с использованием хроматографических колонок (температура колонок 80 °С): 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентраций водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II

(60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуокиси углерода (газ-носитель He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT Al_2O_3(KCl) для обнаружения и расчета концентраций углеводородов C_1–C_5. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Площадь удельной поверхности образцов измеряли по низкотемпературной адсорбции азота на установке TriStar II (3020) (Micromeritics, США). Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония) с CuK_α-излучением. Регистрацию дифрактограмм производили в диапазоне углов 2θ от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Средний размер (D) областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Шеррера–Селякова [15].

Для исследования морфологии поверхности и отдельных участков поверхности катализаторов использовали метод растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Был использован прибор Philips SEM 515 (Голландия) и рентгеновский микроанализатор «Camebax–mikrobeam» (Франция).

Производительность по синтез-газу с единицы объема катализатора рассчитывали следующим образом:

1) рассчитывали объемную скорость ($см^3/см^3 \cdot ч$ или $ч^{-1}$): w=W/V, где W – объемная скорость газов, входящих в реактор ($см^3$/час); V – объем катализатора ($см^3$);
2) коэффициент увеличения объема определяли по азоту: $k=C(N_2)_{вх}/C(N_2)_{вых}$, где $C(N_2)_{вх}$, $C(N_2)_{вых}$ – концентрации азота во входящих и выходящих газах, соответственно (об. %);
3) мольная доля синтез-газа на выходе из реактора: $\nu=C_{H_2}+C_{CO}/100$, где C_{H_2} и C_{CO} концентрация водорода и CO, соответственно (об. %);
4) производительность по синтез-газу (синтез-газ ($см^3$)/катализатор ($см^3$)·ч): $P=w \cdot k \cdot \nu$.

Результаты и их обсуждение

Монолитные катализаторы, полученные СВ-синтезом, характеризуются низкой площадью удельной поверхности 0,2?0,5 $м^2/г$ (табл. 1); при проведении конверсии природного газа в синтез-газ для свежеприготовленных катализаторов характерна низкая каталитическая активность. При работе каталитических блоков в реакционной смеси при температурах от 800 до 850 °C наблюдался рост конверсии углеводородов и селективности по целевым продуктам, и после эксплуатации в течение 20–25 ч они становились стационарными. В табл. 1 показаны значения конверсии метана и селективностей по CO и H_2 после 25 ч. Фазовый состав каталитических блоков не изменяется в процессе эксплуатации и характеризуется наличием металлического никеля, оксидов магния, алюминия и шпинели $MgAl_2O_4$ (табл. 1). В зависимости от количества содержащегося никеля в СВС блоках наблюдается следующая закономерность: уменьшение содержания никеля способствует увеличению конверсии метана, а также росту селективности по водороду. Селективность по CO для всех образцов меняется незначительно (табл. 1). Согласно РФА, средний размер ОКР частиц металлического Ni уменьшается со снижением содержания никеля в каталитических блоках (табл. 1).

Производительность по синтез-газу минимальна для системы Ni-63, снижение содержания никеля в блоках и уменьшение среднего размера частиц никеля (по ОКР) приводят к росту производительности по синтез-газу (табл. 1). Для всех блочных образцов характерен лобовой разогрев катализатора с последующим снижением температуры блока по ходу движения реакционной смеси, что свидетельствует о превалирующем протекании последовательного механизма конверсии метана, который заключается в следующем: в начальном слое катализатора часть метана сгорает с полным расходованием кислорода с образованием CO_2 и H_2O по реакции (4):

$$CH_4+2O_2 \Leftrightarrow CO_2+2H_2O-802 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

с большим выделение тепла, дальше по слою катализатора происходят эндотермические реакции парового и углекислотного риформинга (реакции 1 и 2) оставшегося метана с образованием CO и H_2 и слабоэкзотермичной реакции «шифт»-конверсии (5):

Таблица 1. *Влияние содержания никеля в СВС катализаторах на площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), фазовый состав, размер активного компонента (D по ОКР) и параметры процесса ПКО (P – производительность по синтез-газу). Время эксплуатации 25 ч. СВС образцы катализаторов*

Table 1. *Influence of nickel content in catalysts of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) on specific surface (S_{spec}), phase composition, size of active component (D sby the coherent scattering regions (CSR)) and parameters of partial catalytic oxidation (PCO) (P is the synthesis gas productivity). Productive time is 25 h. SHS samples of the catalysts*

Образец Sample	Содержание Ni, мас. % Ni content, wt. %	$T_{нач. слоя}$, °C $T_{in. layer}$, °C	$T_{кон. слоя}$, °C $T_{fin. layer}$, °C	K_{CH4}, %	S_{H2}, %	S_{CO}, %	Фазовый состав Phase composition	$S_{уд}$, $м^2/г$ S_{spec}, m^2/g	D_{Ni}, нм D_{Ni}, nm	P, 10^{-3} $см^3/см^3 \cdot ч$ P, 10^{-3} $cm^3/cm^3 \cdot h$
Ni-63	63	850	805	68,0	52,9	92,3	Ni, $MgAl_2O_4$, MgO	0,2	250	4,8
Ni-53	53	850	818	77,0	56,3	93,0	Ni, $MgAl_2O_4$, MgO	0,2	211	5,9
Ni-47	47	850	799	92,8	61,2	91,4	Ni, $MgAl_2O_4$, MgO, Al_2O_3	0,5	182	6,6
Ni-39	39	852	801	94,6	76,0	96,3	Ni, $MgAl_2O_4$, MgO, Al_2O_3	0,4	139	7,1

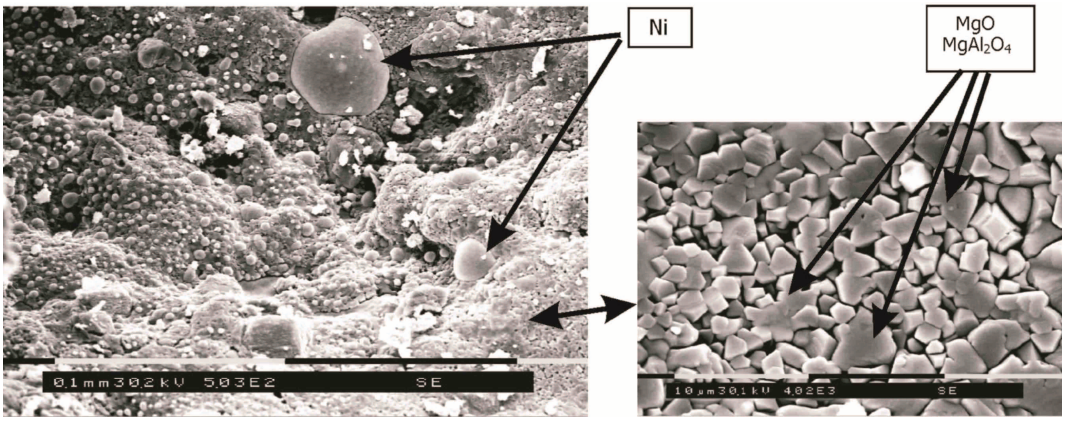


Рис. 1. *Микрофотографии и элементный анализ свежеприготовленного каталитического СВС блока*

Fig. 1. *Microphotos and element analysis of freshly prepared catalytic SHS block*

$$CO+H_2O \Leftrightarrow CO_2+H_2-41 \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

перераспределяющей соотношения CO и H_2 в реакционной смеси, что вызывает большой градиент температур по слою катализатора [4, 9, 12].

Исходя из предполагаемого последовательного механизма конверсии природного газа в синтез-газ и микрофотографий свежеприготовленных блоков, и после эксплуатации в реакционной смеси в течение 25 ч (рис. 1, 2) можно объяснить увеличение активности и селективности катализаторов в процессе эксплуатации.

Согласно рис. 1, структура свежеприготовленного блочного СВС катализатора конверсии метана в синтез-газ состоит из каплевидного металлического никеля с четкими границами, связанного с оксидной матрицей, что обеспечивает прочностные и механические характеристики каталитического блока.

Оксидная фаза свежеприготовленного каталитического блока состоит преимущественно из шпинели $MgAl_2O_4$ и MgO (рис. 1). После высокотемпературной эксплуатации ыв реакционной смеси в условиях реакции получения синтез-газа границы частиц никеля размыты с наблюдающимся явным внедрением и образованием оксидной фазы (рис. 2).

На оксидной матрице блока происходит образование и выделение высокодисперсного никеля (рис. 2), что и способствует увеличению конверсии метана и селективности по целевому продукту. В рассматриваемом процессе происходит следующее: при эксплуатации в окислительно-восстановительной среде металлический никель частично окисляется до Ni^{2+} по реакции 6 или 7 и 8 [3, 8, 16]:

$$Ni+0,5O_2=NiO, \quad (6)$$

$$Ni+CO_2 \Leftrightarrow NiO+CO, \quad (7)$$

$$Ni+H_2O \Leftrightarrow NiO+H_2 \quad (8)$$

и растворяется в оксидной фазе, образуя раствор внедрения в MgO (рис. 2) или шпинель $NiAl_2O_4$ при взаимодействии с MgO или Al_2O_3. В дальнейшем, диффундируя в оксидной фазе, он восстанавливается водородом или монооксидом углерода до металлического состояния с образованием мелких металлических дисперсий никеля, распределенных в оксидной фазе. При этом наблюдается увеличение площади суммарной поверхности активного компонента (никеля) с повышением активности в превращении природного газа в синтез-газ и селективности по целевым продуктам. В работах [17, 18] также показано, что нанесение на блоки,

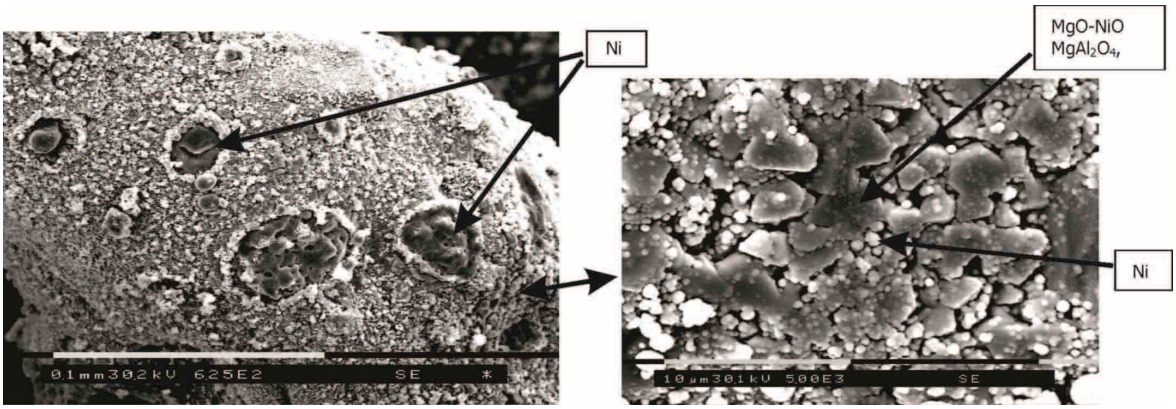


Рис. 2. *Микрофотографии и элементный анализ каталитического СВС блока после эксплуатации 25 часов*

Fig. 2. *Microphotos and element analysis of catalytic SHS block after 25 h operation*

Таблица 2. *Влияние носителя на площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), фазовый состав, размер активного компонента (D по ОКР) и параметры процесса ПКО (P – производительность по синтез-газу). Содержание никеля в образцах – 15 мас. %. Время эксплуатации – 25 часов. Гранулированные образцы катализаторов*

Table 2. *Influence of carrier on specific surface (S_{spec}), phase composition, size of active component (D by the coherent scattering regions (CSR)) and parameters of partial catalytic oxidation (PCO) (P is the synthesis gas productivity). Nickel content in samples is 15 wt. %. Productive time is 25 h. Granulated samples of the catalysts*

Образец Sample	$S_{уд}$, м²/г S_{spec}, m²/g	$T_{нач. слоя}$, °C $T_{in. layer}$, °C	$T_{кон. слоя}$, °C $T_{fin. layer}$, °C	K_{CH4}	S_{H2}	S_{CO}	Фазовый состав Phase composition	D_{Ni}, нм D_{Ni}, nm	P, 10^{-3} см³/см³·ч P, 10^{-3} cm³/cm³·h
				%					
Ni/MgO	6,8	753	740	92,2	93,4	89,6	Ni, MgO	46	7,3
Ni/ZrO_2	5,5	752	735	94,8	98,2	90,8	Ni, м-ZrO_2, следы т-ZrO_2	40	7,8
$Ni/MgAl_2O_4$	1,6	748	728	98,2	98,7	98,0	Ni, $MgAl_2O_4$, MgO, α-Al_2O_3	32	8,2
Ni/Al_2O_3	106,3	752	736	95,9	100	96,6	Ni, θ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3	36	8,1

изготовленные из металлического никеля, оксидов MgO, ZrO_2, Y_2O_3 способствует увеличению каталитической активности.

Катализаторы, полученные соосаждением при значительно меньшем содержании никеля (15 мас. %), по сравнению с СВС блоками, показывают большую конверсию метана и селективность по целевым продуктам при более низкой температуре реактора (табл. 2). Это, вероятно, связано с высокой площадью удельной поверхности металоксидных систем (табл. 2) и изначально высокой дисперсностью каталитически активного компонента Ni, размер частиц никеля (определенный по ОКР) значительно меньше по сравнению с размером Ni в СВС блоках (табл. 1, 2). В работах [5, 19, 20] показано, что в реакции парциального каталитического окисления конверсия метана и селективность по целевым продуктам CO и H_2 для металоксидных систем зависят в большей степени от дисперсности металла, распределенного в оксидной матрице. Там же было показано, что при высокотемпературной реакции селективного окисления наблюдается агломерация частиц металлического никеля с увеличением среднего размера кристаллитов Ni.

В связи с изначально высокой дисперсностью активного компонента Ni катализаторы не требуют разработки и показывают высокую активность с начала эксплуатации. Температурные градиенты по слою катализатора ниже по сравнению с СВС блоками (табл. 1, 2). Конверсия метана и селективности по CO и H_2 (табл. 2) и, соответственно, производительность по синтез-газу выше по сравнению с блочными СВС катализаторами. В случае металлоксидных гранулированных катализаторов химическая природа носителя (оксида) оказывает влияние на размер частиц активного компонента и, следовательно, на параметры процесса ПКО, и производительность по целевому продукту (табл. 2). Максимальная производительность по синтез-газу достигнута на гранулированном катализаторе, приготовленном на основе алюмината магния (табл. 2) при средней температуре по каталитическому слою $T_{ср}$=738 °C, для катализатора Ni-39, полученного СВ-синтезом при производительности $7{,}1\cdot10^3$см³/см³·ч, средняя температура блока составила 835 °C.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для реакции парциального каталитического окисления природного газа важным фактором в достижении высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу является дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитически активную поверхность металла. В случае блоков, полученных СВС, воздействием реакционной среды при высоких температурах реакции в течение 20–25 ч можно достичь увеличения суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет увеличить производительность по синтез-газу до $7{,}1\cdot10^3$ см³(синтез-газа)/см³(катализатора)·ч. Для катализаторов, полученных методом соосаждения, наблюдается обратный процесс – агломерация частиц никеля, связанная с высокотемпературной эксплуатацией в окислительно-восстановительной среде. Для каталитических систем, полученных методом осаждения, после 25 часовой эксплуатации средний размер частиц (по ОКР) металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в СВС блоках, что позволяет достичь производительности по синтез-газу $8{,}1\cdot10^3$ см³/см³·ч, при снижении средней температуры по слою катализатора на ~100 °C по сравнению с блоками, полученными СВС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 2. – С. 26–32.
2. Hydrogen and syngas production and purification technologies / Ed. by Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. – Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., Publ., 2010. – 533 p.
3. Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes / K. Aasberg-Peterse, I. Dybkjaer, C.V. Ovesen et al. // Journal of Natural gas science and engineering. – 2011. – № 3. – P. 423–459.
4. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 640 с.
5. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production / U. Izquierdo, V.L. Barrio, J. Requies et al. // International journal of hydrogen energy. – 2013. – V. 38. – P.7623–7631.
6. Селективное окисление метана в синтез-газ при малых временах контакта на блочных катализаторах / С.Н. Павлова, В.А. Садыков, И.И. Боброва и др. // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 12–18.
7. Галанов С.И., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ // Вестник Томского государственного университета. – 2012. – № 364. – С. 230–233.
8. Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 346. – P. 1–27.
9. Autothermal reforming of methane to syngas with palladium catalysts and an electric metal monolith heater / K. Koo, J. Yoon, Ch. Lee, H. Joo // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2008. – V. 25. – № 5. – P. 1054–1059.
10. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: an autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – V. 17. – № 4. – P. 242–265.
11. Галанов С.И., Сидорова О.И., Квач А.Е. Селективное каталитическое окисление природных газов в синтез-газ в автотермическом реакторе // Газохимия. – 2010. – № 13 (3). – С. 36–39.
12. Галанов С.И., Сидорова О.И., Косырева К.А. Парциальное окисление природного газа в синтез-газ на блочном катализаторе в автотермическом режиме // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 3. – С. 26–30.
13. Григорян Э.И., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века // Наука – производству. – 1998. – № 3 (5). – С. 30–41.
14. Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II) – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.Н. Грязнова и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 88–93.
15. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.
16. Li Ch., Yu Ch., Shen Sh. Role of the surface state of Ni/Al_2O_3 in partial oxidation of CH_4 // Catalysis Letters. – 2000. – V. 67. – P. 139–145.
17. Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen / Y. Wang, W. Wang, X. Hong et al. // International journal of hydrogen energy. – 2009. – V. 34. – P. 2252–2259.
18. Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas / V.A. Kirilov, Z.A. Fedorova, M.M. Danilova et al. // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 401. – P. 170–175.
19. A highly effective and stable nano-sized $Ni/MgO–Al_2O_3$ catalyst for gas to liquids (GTL) process / Kee Young Koo, Hyun-Seog Roh, Yu Taek Seo et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 2036–2043
20. Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of $Ni-ZrO_2$ catalytic systems for the oxidation of methane into syngas // Russian of physical chemistry A. – 2014. – V. 88. – № 10. – P. 1629–1636.

Поступила 03.07.2014 г.

UDC 541.128:542.943:547.211:546.74

NICKEL-CONTAINING SYSTEMS IN HYDROCARBON PARTIAL OXIDATION

Sergey I. Galanov,
Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin Avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova,
Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin Avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Aleksandra V. Zherdeva,
Tomsk State University, 36, Lenin Avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Aleksandra A. Goleshchikhina,
Tomsk State University, 36, Lenin Avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

The study of the nickel-containing systems obtained in various ways in hydrocarbon partial oxidation to synthesis gas is perspective for technology of catalysts.
The main aim of the study: *synthesis and comparison of nickel-containing block catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis with the granulated catalytic systems. Key parameters are the size of crystallites of an active component and catalyst productivity on synthesis gas.*
The methods used in the study: *chromatography, determination of specific surface area by low-temperature nitrogen adsorption method, scanning electron microscopy, element analysis, X-ray phase analysis.*
The results: *Nickel dispersion providing total catalytically active metal surface is of great importance for natural gas partial catalytic oxidation to obtain high yields of target products and synthesis gas productivity. For block catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis the influence of reactionary environment at high temperatures within 20–25 hours promotes the increase in the total area of Ni active component. That allows achieving synthesis gas productivity of 7,1·10³ cm³ (synthesis gas)/cm³(catalyst)·h. For the catalytic systems obtained by precipitation, it is shown that oxide phase chemical composition influences metal nickel particle size. For the granulated catalysts obtained by precipitation after the 25 hour operation, particle average size (on area of coherent dispersion) of metal nickel is 3–4,5 times less than Ni sizes in the catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis. It allows achieving synthesis gas productivity of 8,1·10³ cm³/cm³·h decreasing average temperature on a catalyst layer by ~ 100 °C in comparison with the blocks obtained by self-propagating high-temperature synthesis.*

Key words:
Nickel-containing systems, self-propagating high-temperature synthesis, chemical precipitation, partial oxidation of hydrocarbons, particle size.

REFERENCES

1. Stolyarevskiy A.Ya. Tekhnologiya polucheniya sintez-gaza dlya vodorodnoy energetiki [Process of synthesis gas production for hydrogen energy]. *Alternativnaya energetika i ekologiya – International scientific journal for alternative energy and ecology*, 2005, no. 2, pp. 26–32.
2. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Eds. Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. Hoboken, New Jersey, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2010. 533 p.
3. Aasberg-Peterse K., Dybkjaer I., Ovesen C.V. et al. Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural gas science and engineering*, 2011, no. 3, pp. 423–459.
4. Arutyunov V.S. *Okislitelnaya konversiya prirodnogo gaza* [Oxidation conversion of natural gas]. Moscow, Krasand Publ., 2011. 640 p.
5. Izquierdo U., Barrio V.L., Requies J. Tri-reforming: a new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2013, vol. 38, pp.7623–7631.
6. Pavlova S.N., Sadykov V.A., Bobrova I.I. Selektivnoe okislenie metana v sintez-gaz pri malykh vremenakh kontakta na blochnykh katalizatorakh [Selective oxidation of methane in synthesis gas at small contact times on block catalysts]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in industry*, 2004, Special iss., pp. 12–18.
7. Galanov S.I., Kosyreva K.A., Litvak E.A. Parchialnoe kataliticheskoe okislenie prirodnogo gaza v sintez gaz [Partial catalytical oxidation of natural gas in synthesis gas]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 364, pp. 230–233.
8. Enger B.C., Lodeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 346, pp. 1?27.
9. Koo K., Yoon J., Lee Ch., Joo H. Autothermal reforming of methane to syngas with palladium catalysts and an electric metal monolith heater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, vol. 25, no. 5, pp. 1054–1059.
10. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, vol. 17, no. 4, pp. 242–265.
11. Galanov S.I., Sidorova O.I., Kvach A.E. Selektivnoe kataliticheskoe okislenie prirodnykh gazov v sintez-gaz v avtotermicheskom reaktore [Selective catalytic oxidation of natural gases in synthesis gas in the autothermal reactor]. *Gazokhimiya*, 2010, no. 13 (3), pp. 36–39.

12. Galanov S.I., Sidorova O.I., Kosyreva K.A. Partsialnoe okislenie prirodnogo gaza v sintez-gaz na blochnom katalizatore v avtotermicheskom rezhime [Partial oxidation of natural gas in synthesis gas on block catalyst in autothermal mode]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 3, pp. 26–30.
13. Grigorayn E.I., Merdyanov A.G. Katalizatory XXI veka [Catalysts of the XXI century]. *Nauka – proizvodstvu*, 1998, no. 3 (5), pp. 30–41.
14. Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N. Nanovoloknistye oksigidroksidy alyuminiya, modifitsirovannye ionami margantsa (II) – precursory marganetssoderzhashchikh katalizatorov glubokogo okisleniya metana [Nanofibrous aluminum oxyhydroxide modified with manganese ions (II) – precursors of manganese-containing catalysts of methane deep oxidation]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 88–93.
15. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovy analiz* [X-ray analysis]. Moscow, MGU Press., 1976. 232 p.
16. Li Ch., Yu Ch., Shen Sh. Role of the surface state of Ni/Al_2O_3 in partial oxidation of CH_4. *Catalysis Letters*, 2000, vol. 67, pp. 139–145.
17. Wang Y., Wang W., Hong X. Yttrium-stabilized zirconia-promoted metallic nickel catalysts for the partial oxidation of methane to hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 2009, vol. 34, pp. 2252–2259.
18. Kirilov V.A., Fedorova Z.A., Danilova M.M. Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 2011, vol. 401, pp. 170–175.
19. Kee Young Koo, Hyun-Seog Roh, Yu Taek Seo A highly effective and stable nano-sized $Ni/MgO–Al_2O_3$ catalyst for gas to liquids (GTL) process. *International Journal of Hydrogen Energy,* 2008, vol. 33, pp. 2036–2043.
20. Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of $NiZrO_2$ catalytic systems for the oxidation of methane into syngas. *Russian of physical chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 10, pp. 1629–1636.

Received: 03 July 2014.

УДК 669.245.295:612.089.67

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ВНУТРИСОСУДИСТЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Лотков Александр Иванович,
д-р физ.-мат. наук, профессор, заместитель директора по научной работе
ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Кашин Олег Александрович,
д-р техн. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Гришков Виктор Николаевич,
канд. физ.-мат. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: grish@ispms.tsc.ru

Мейснер Людмила Леонидовна,
д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр. ФГБУН
«Институт физики прочности и материаловедения» СО РАН,
Россия, 634021, Академический пр., 2/4. E-mail: llm@ispms.tsc.ru.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых типов сердечно-сосудистых имплантатов, обеспечивающих снижение травматичности операций при их установке в организм человека.
Цель работы: *на основе анализа влияния структурно-фазового состояния и характеристик мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана медицинского назначения на реализацию эффекта сверхэластичности и на примере конкретного сплава экспериментально установить оптимальный режим его термообработки для направленного регулирования структурно-фазового состояния, обеспечивающего высокую степень формовосстановления в результате реализации эффекта сверхэластичности.*
Методы исследования: *метод температурной зависимости электросопротивления для определения температуры мартенситных превращений; метод кручения при нагрузке–разгрузке образцов на установке типа обратного крутильного маятника для определения величины эффекта сверхэластичности и степени формовосстановления.*
Результаты: *Проведён анализ условий реализации эффекта сверхэластичности в сплавах на основе никелида титана за счёт мартенситных превращений. Определены величина и температурные интервалы проявления эффекта сверхэластичности, степень формовосстановления, необходимые для использования сплавов на основе никелида титана в качестве материалов для изготовления внутрисосудистых имплантатов. Показано, что для медицинских сплавов на основе никелида титана требуемые характеристики имплантатов достигаются при термообработке для задания формы имплантата в течение 15...30 минут при температуре (500±10) °С.*

Ключевые слова:
Никелид титана, сверхэластичность, мартенситные превращения, внутрисосудистые имплантаты, формовосстановление.

Введение

Одним из наиболее эффективных подходов к лечению и профилактике сердечно-сосудистых заболеваний является имплантация металлических или полимерных конструкций в кровеносные сосуды или отдельные камеры сердца. В последние годы широко используют имплантаты из сплавов на основе никелида титана (саморасширяющиеся окклюдеры, стенты, кава-фильтры, сердечные клапаны). Установку таких имплантатов в организм человека осуществляют транскатетерным путём: в кровеносный сосуд (например, в бедренную артерию) вводят катетер (полимерную трубку) с помещённым внутри его концевой части имплантатом, который находится в свёрнутом состоянии. После доставки имплантата к месту установки специальным устройством выдвигают имплантат из катетера. При этом происходит раскрытие имплантата, и он принимает заранее заданную форму. При таком способе установки имплантата обеспечивается малая травматичность по сравнению с хирургической операцией. В то же врем, для обеспечения эффективного использования таких имплантатов при лечении и профилактике конкретных сердечно-сосудистых заболеваний материал имплантата должен обладать рядом необходимых характеристик.

Восстановление заранее заданной формы имплантата осуществляется за счёт эффекта сверхэластичности (сверхупругости), который наблюдается в сплавах никелида титана, испытывающих термоупругие мартенситные превращения (МП) из высокотемпературной кубической B2 фазы в мартенси-

тные фазы с ромбоэдрической R или моноклинной B19' структурами, либо последовательные МП B2→R→B19' [1–5]. Обратимая неупругая деформация, которая может быть получена за счёт реализации МП B2→R, мала (~1,5 % [6]). Существенно более значимая макроскопическая неупругая деформация может быть достигнута при реализации МП B2→B19' или R→B19' (до 11 % [6]). Формирование моноклинной мартенситной фазы B19' из B2 или R фаз при охлаждении и обратные МП при нагреве реализуются в интервалах температур от $M_н$ до $M_к$ (начала и конца прямого МП) при охлаждении образцов или изделий и от $A_н$ до $A_к$ (начала и конца обратного МП) при их нагреве. Значения температур $M_н$ и $A_к$ и ширина температурных интервалов $M_н$...$M_к$ и $A_н$...$A_к$ являются важными параметрами, определяющими величину эффекта сверхэластичности и степень формовосстановления.

Эффект сверхэластичности заключается в следующем: когда образец или изделие находится при температуре существования высокотемпературной фазы B2 (аустенита), то под воздействием внешнего напряжения деформация осуществляется за счёт вызванного этим напряжением образования мартенситной фазы B19?. После снятия внешнего напряжения вся накопленная за счёт МП деформация возвращается. Максимальная величина сверхупругой деформации (или теоретически возможная) для разных сплавов с термоупругим МП является различной и определяется главным образом величиной деформации кристаллической решётки при МП [1, 3, 6, 7].

Полнота формовосстановления имплантата за счёт эффекта сверхэластичности при его установке в организм человека является одним из необходимых условий эффективности применения имплантата для лечения или профилактики сердечно-сосудистой патологии. В то же время для реализации эффекта сверхэластичности необходимо выполнения ряда условий. Прежде всего, поскольку имплантат предназначен для использования в организме человека, нормальная температура которого составляет (37±2) °С, именно при этой температуре должен проявляться эффект сверхэластичности заданной величины.

Желательным, но не обязательным условием для проявления эффекта сверхэластичности является приложение внешней нагрузки к образцу при температуре нахождения образца или изделия в аустенитной фазе ($T>A_к$). Вместе с тем при температуре человеческого тела материал имплантата после его установки в организм должен находиться в аустенитном состоянии (B2 фаза). Таким образом, температуры $M_н$ и $A_к$ должны быть ниже (37±2) °С. Это обусловило выбор концетрационного интервала двойных сплавов на основе никелида титана, используемых для изготовления изделий медицинского назначения – от 50,7 до 51,1 ат. % Ni.

Величина эффекта сверхэластичности в заданном температурном интервале (и, соответственно, степень формовосстановления) зависит от ряда взаимосвязанных факторов, обусловленных технологическим процессом подготовки имплантата к использованию и определяющих особенности реализации в них МП.

Технологический процесс изготовления внутрисосудистых имплантатов различных конструкций из никелида титана включает ряд одинаковых операций. Одной из ключевых операций является задание формы будущего имплантата. Например, при изготовлении стентов для восстановления просвета периферических кровеносных сосудов, поражённых атеросклерозом, вырезанную лазером трубчатую или сплетённую из проволоки сетчатую конструкцию натягивают на цилиндрическую оправку заданного диаметра. Для того чтобы при этой операции не разрушить отдельные элементы конструкции, её ведут при температурах, когда деформирование материала обеспечивается за счёт мартенситного превращения. Затем имплантат «заневоливают» на оправке с помощью внешней оправки. Заневоливание делают для того, чтобы заданная форма не могла измениться в результате самопроизвольных деформаций отдельных элементов стента при нагреве. После этого заневоленный в оправке стент помещают в печь, нагревают до заданной температуры и выдерживают определённое время. Во время нагрева происходит обратный мартенситный переход, и изделие стремится возвратиться к первоначальной форме, чему препятствует заневоливание. В результате в изделии возникают так называемые реактивные напряжения, которые релаксируют при отжиге. Поэтому при освобождении из заневоленного состояния после охлаждения от температуры отжига изделие сохраняет заданную оправкой форму.

Для того чтобы поместить имплантат внутрь катетера его приходится деформировать. При этом необходимо исключить пластическую деформацию изделия, которая сохранится после снятия внешнего напряжения (освобождения имплантата из катетера при установке в организм), то есть заданная форма изделия восстановится не полностью. Поэтому помещение имплантата в катетер ведут при температурах, когда возможна максимальная деформация за счёт мартенситного превращения без развития пластической деформации. В двойных сплавах на основе никелида титана медицинского назначения $M_н$, как правило, значительно ниже 0 °С. На практике заправку имплантата в катетер осуществляют при температурах вблизи 0 °С (выше $M_н$). В этом случае деформация осуществляется за счёт образования мартенсита под воздействием сравнительно невысоких внешних напряжений. В то же время для обеспечения полноты формовосстановления температура $A_к$ должна быть ниже температуры человеческого тела, то есть при температуре человеческого тела материал имплантата должен находиться полностью в аустенитном состоянии – в противном случае форма восстановится не полностью из-за присутствия остаточной мартенситной фазы.

Следовательно, уменьшение температурного интервала и повышение полноты прямого мартенситного превращения материала имплантата будет благоприятным фактором для увеличения полноты формовосстановления. Таким образом, для успешного применения сплавов на основе никелида титана в качестве материала для изготовления внутрисосудистых имплантатов необходимо обеспечить требуемые температурные интервалы мартенситных превращений. Эту задачу можно решить путём использования термообработок в процессе придания формы изделий.

В настоящей работе проанализировано влияние структурно-фазового состояния на реализацию эффекта сверхэластичности в никелиде титана, на примере конкретного сплава на основе никелида титана, используемого при изготовлении саморасширяющихся сосудистых стентов, экспериментально показана возможность направленного регулирования структурно-фазового состояния сплава для реализации эффекта сверхэластичности заданной величины в интервале температур от комнатной до температуры человеческого тела (37±2) °С.

Материалы и методики эксперимента

Работа выполнена на образцах, вырезанных лазерной резкой из трубочек диаметром 3 мм из никелида титана состава $Ti_{48,9}Ni_{51,1}$ (ат. %), которые используются для изготовления имплантатов, в частности стентов для периферических сосудов. В России такие трубки не производятся, поэтому были использованы трубки производства фирмы Vascotube GmbH (Германия). Температуры мартенситных превращений определяли по температурной зависимости электросопротивления. Для охлаждения образцов до криогенных температур использовали жидкий азот. В работах [1–11] было установлено, что двойные сплавы на основе никелида титана в зависимости от состава и предшествующей термомеханической обработки могут испытывать следующие последовательности МП: B2↔B19', B2↔R↔B19', B2↔R. Практически все двойные сплавы указанного выше концентрационного интервала после отжигов при температурах, ниже температуры области существования гомогенной B2 фазы, испытывают МП. Вид температурной зависимости электросопротивления, характеризующий последовательность МП B2↔R↔B19', редставлен на рис. 1.

Термообработки образцов проводили на воздухе в электропечи с контролем температуры хромель-алюмелевой термопарой. Величину эффекта сверхэластичности $\gamma_{св}$ и степень формовосстановления $\eta_т$ (отношение величины возвращенной неупругой деформации к полной деформации, задаваемой при нагружении) определяли методом кручения при нагрузке–разгрузке образцов на установке типа обратного крутильного маятника. При этом нагрузку осуществляли при комнатной температуре, затем нагруженные образцы нагревали до 37 °С и при этой температуре проводили изотермическую разгрузку. Выбор этих температур определяется следующим образом. Заправку стента в катетер ведут при температурах вблизи 0 °С, однако в дальнейшем (до использования) он хранится преимущественно при комнатной температуре, то есть находится под воздействием более высоких напряжений, чем при температуре заправки в катетер, что может оказать влияние на величину формовосстановления. При операции по установке стента в человеческий организм стент в катетере нагревается до температуры человеческого тела, и именно при этой температуре его освобождают из катетера. При заправке стента в катетер максимальная деформация элементов стента составляет 6...7 %.

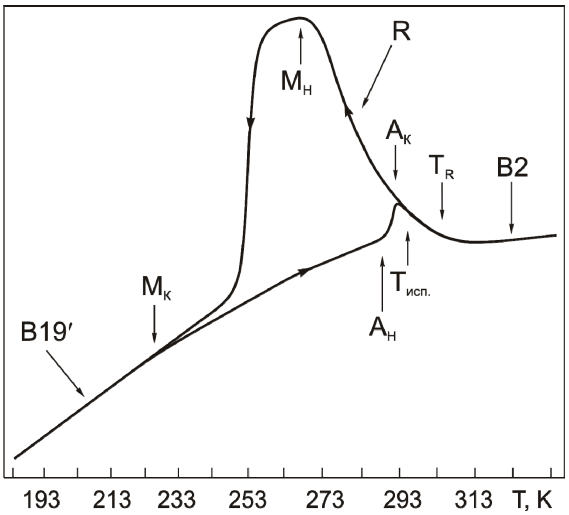


Рис. 1. *Температурная зависимость электросопротивления в интервале МП B2→R→B19′→R→B2 при охлаждении и нагреве образцов сплава $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (ат. %), отожженных при 500 °С в течение 30 мин. и охлаждённых с печью*

Fig. 1. *Temperature dependence of electrical resistivity in the range of martensitic transformation (MT) B2→R→B19′→R→B2 when cooling and heating the samples of alloy $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ (at. %) annealed at 500 °C during 30 min. and cooled furnace*

Результаты и их обсуждение

Значения температур мартенситных превращений и характеристики сверхэластичности и формовосстановления приведены в таблице. Из таблицы видно, что в состоянии поставки, несмотря на весьма низкую температуру начала мартенситного превращения $M_н$, величина эффекта сверхэластичности $\gamma_{св}$=7,14 % и степень формовосстановления $\eta_т$=97,7 % удовлетворяют требованиям к материалу стента. В этом состоянии температура $M_к$ значительно ниже температуры кипения жидкого азота, поэтому экспериментально не удалось определить величину интервала прямого мартенситного превращения. При этом внешнее напряжение τ_{max} при максимальном значении заданной деформации (7,31 %) оказалось довольно высоким (440 МПа при температуре деформирования 22 °С).

Таблица. *Температуры мартенситных превращений и характеристики накопления и возврата деформации для образцов никелида титана в состоянии поставки и после термообработок*

Table. *Temperatures of martensitic transformations and characteristics of strain accumulation and relief for titanium nickelide samples in supply conditions and after heat treatments*

Состояние образцов Sample state	Температуры МП, °С Temperatures of MT, °C	M_K–M_H, °С M_F–M_S	$\gamma_з$, %	$\gamma_{св}$, % $\gamma_{зр}$, %	$\eta_т$, %	τ_{max}, МПа (MPa)
Поставка Supply	T_R=–27; M_H=–128; M_K<–184; A_K=–5	>>56	7,31	7,14	97,7	440
Поставка +475 °С, 15 мин. Supply +475 °C, 15 min	T_R=–12; M_H=–73; M_K<–184; A_K=–3	≥111	6,76	5,82	86,1	320
Поставка +500 °С, 30 мин. Supply +500 °C, 30 min	T_R=–3; M_H=–96; M_K=–174; A_K=–5	78	7,36	7,16	97,3	270

Однако в результате термообработки для задания формы стента в материале происходит изменение структурно-фазового состояния, что привело к изменению температур МП и характеристик сверхэластичности. Как видно из таблицы, отжиг в течение 15 минут при 475 °С хотя и несколько повышает температуры T_R, M_H при практически неизменной температуре A_K, но температурный интервал прямого мартенситного превращения остаётся весьма широким (>111 °С), что привело к резкому снижению степени формовосстановления до 86,1 %. В результате этой термообработки структурно-фазовое состояние материала изменяется таким образом, что в ходе деформирования при комнатной температуре происходит развитие пластического течения, то есть заданная деформация обусловлена не только мартенситным превращением, но имеет и пластическую (необратимую) составляющую.

Вместе с тем отжиг при 475 °С приводит также к уменьшению до 320 МПа внешнего напряжения при максимальном значении заданной деформации.

Увеличение температуры отжига до 500 °С и его длительности до 30 минут привело к значительному уменьшению температурного интервала прямого мартенситного превращения (до 78 °С). Температура M_H после такого отжига повысилась на 32 °С по сравнению с M_H образцов в состоянии поставки, а температура A_K практически не изменилась и осталась ниже комнатной температуры. На рис. 2 приведены зависимости накопления и возврата деформации при приложении к образцам, подвергнутым указанной термообработке, нагрузки при температуре 22 °С, последующем нагреве в нагруженном состоянии до 37 °С и разгрузке при 37 °С.

Как видно из рис. 2 и таблицы, при этих условиях наблюдается практически полное восстановление заданной деформации: величина эффекта сверхэластичности в результате указанной термообработки составила 7,16 %, а степень восстановления формы – 97,3 %. После отжига при 500 °С не только сужается интервал МП M_H–M_K, но и уменьшается уровень внешних напряжений, необходимых для накопления заданной деформации на уровне 7 % (таблица).

Полученные результаты в целом соответствуют имеющимся представлениям о влиянии термообработок на последовательность и температуры мартенситных превращений в обогащённых никелем сплавах на основе никелида титана, развитых в том числе и авторами настоящей работы [10–20].

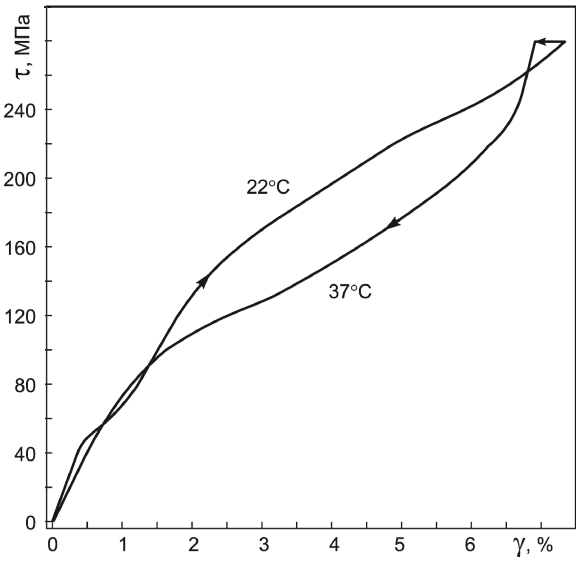


Рис. 2. *Накопление и возврат деформации γ в процессе нагружения при 22 °С, последующем нагреве в нагруженном состоянии до 37 °С и разгрузке при 37 °С в образцах, изготовленных из трубки сплава с 51,1 ат. % Ni и отожженных при 500 °С в течение 30 мин*

Fig. 2. *Accumulation and relief of strain γ when loading at 22 °C, further heating in loaded state to 37 °C and unloading at 37 °C in the samples made of tube of alloy with 51,1 at. % Ni and annealed at 500 °C during 30 min*

Как уже указывалось во введении, характеристики мартенситных превращений в сплавах на основе никелида титана зависят от их химического состава и структурно-фазового состояния, которые во многом определяются технологическими режимами изготовления сплава и последующего передела в изделия. Технологический процесс изготовления тонкостенных трубок, использованных в настоящей работе, является коммерческой тайной фирмы-производителя, поэтому сопоставить структуру и свойства исходных трубок с технологией их производства не представляется возможным. Тем не менее, полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать определённые за-

ключения о параметрах микроструктуры исследованного материала и её влиянии на развитие мартенситных превращений.

При стандартной технологии изготовления тонкостенных трубок используют горячую деформацию исходных заготовок с последующим быстрым охлаждением. Можно предполагать, что в состоянии поставки исследованный материал находится в нагартованном состоянии. Исследования, выполненные в работах [10–13], показали, что в зависимости от содержания никеля сплавы на основе никелида титана в закалённом из области гомогенности B2 фазы состоянии имеют разные температуры МП B2↔B19': с увеличением концентрации никеля эти температуры быстро понижаются и при содержании никеля 51,5 ат. % становятся ниже температуры кипения жидкого азота. Низкотемпературные отжиги при T≤350 °C образцов сплавов с избыточным содержанием атомов Ni относительно эквиатомного состава после закалки из области гомогенности B2 фазы приводят к понижению $M_н$, $M_к$, $A_н$, $A_к$ и к повышению T_R; при этом температурные интервалы МП $M_н$–$M_к$ и $A_н$–$A_к$ увеличиваются [11, 14–17]. Такое изменение температур МП и температурных интервалов МП связывают с изменением структурно-фазового состояния материала в результате термообработок [5, 14, 17]. При термообработках в никелиде титана с высоким содержанием никеля идут процессы старения – формирование предвыделений и мелкодисперсных частиц вторичной фазы Ti_3Ni_4. При последующих отжигах происходит дальнейшее развитие процессов старения. Выделение мелкодисперсных частиц фазы Ti_3Ni_4 затрудняет развитие дислокационной пластичности и приводит к повышению прочностных характеристик материала. Это обеспечивает стабилизацию высокотемпературной фазы B2, и при охлаждении мартенситное превращение B2↔B19' начинается при более низких температурах. В результате выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 происходит перераспределение компонентов сплава, вследствие чего объём сплава становится микронеоднородным по химическому составу. Это приводит, с одной стороны, к уширению температурных интервалов мартенситных превращений в материале при его охлаждении ($M_н$–$M_к$) и нагреве ($A_н$–$A_к$). С другой стороны, вблизи частиц формируются локальные микронапряжения, которые повышают температуру T_R, то есть материал при более высокой температуре переходит в нестабильное состояние, что стимулирует развитие мартенситного превращения в фазу B19' при нагружении в интервале температур T_R–$M_н$.

С учётом изложенного выше полученные в настоящей работе результаты можно объяснить следующим образом. В процессе охлаждения трубок от температуры изготовления они определённое время находятся в интервале температур, где для сплава с содержанием никеля 51,1 ат. % реализуются начальные стадии процесса старения. В результате этого в объёме материала происходит выделение мелкодисперсных частиц Ti_3Ni_4, которые обеспечивают упрочнение материала за счёт блокировки развития дислокационной пластичности, формируют неоднородное состояние материала по химическому составу и распределению внутренних напряжений. Содержание никеля в материале трубок и неоднородность структурно-фазового состояния определяет низкие температуры и широкие интервалы мартенситных превращений, что является неблагоприятным для реализации эффекта сверхэластичности и полноты формовосстановления. Однако блокировка развития дислокационной пластичности и наличие внутренних напряжений обеспечивает реализацию последовательности превращений B2→R→B19' и высокую степень формовосстановления образцов в циклах предварительного деформирования при 22 °C, последующего нагрева с приложенной нагрузкой до 37 °C и изотермической разгрузки при 37 °C даже при высоких деформирующих внешних напряжениях.

Отжиги для задания формы изделия приходится проводить при температурах T≥400 °C, чтобы исключить наличие остаточного мартенсита. В то же время отжиг не должен приводить к растворению частиц Ti_3Ni_4, которые определяют последовательность мартенситных превращений B2→R→B19'. Отжиг образцов в указанном температурном интервале приводит к повышению температур МП ($M_н$,$M_к$,$A_н$,$A_к$,T_R) и сужению температурных интервалов МП [18–20]. При таких температурах отжига сравнительно быстро формируются большие частицы вторичных фаз (Ti_3Ni_4, $TiNi_3$, Ti_2Ni_3 – в зависимости от исходного состава, температуры и времени отжига) [21], что приводит к обеднению объёма сплава по никелю, уменьшению химической неоднородности в объёме сплава и релаксации внутренних напряжений. При правильно подобранных температуре и длительности отжига можно сформировать структурно-фазовое состояние, которое обеспечит реализацию эффекта сверхэластичности и полноту формовосстановления имплантатов при их установке в организм человека. Как видно из приведённых экспериментальных данных, для исследованного материала отжиг в течение 15 минут при температуре 475 °C оказался недостаточно эффективным: несмотря на сохранение последовательности МП B2→R→B19', повышение температур T_R и $M_н$ и понижение при 22 °C деформирующих внешних напряжений, температурный интервал превращений в мартенсит B19' остаётся очень широким, а степень формовосстановления уменьшается (86,1 %). По-видимому, после отжигов по этому режиму в материале ещё остаётся заметная неоднородность структурно-фазового состояния материала. Эффективность упрочнения материала за счёт выделения частиц фазы Ti_3Ni_4 снижается вследствие их укрупнения, что снижает уровень внешних напряжений, при которых развивается дислокационная пластичность. Широкий температурный интервал прямого МП определил развитие пластической составляю-

щей при воздействии внешних напряжений для обеспечения заданной деформации, и, соответственно, низкую степень формовосстановления. Повышение температуры отжига до 500 °С и длительности до 30 минут позволило добиться требуемой величины эффекта сверхэластичности и степени формовосстановления. Анализ литературных данных о характере трансформации структурно-фазового состояния при термообработках показал, что полученные в настоящей работе закономерности справедливы для медицинских сплавов на основе никелида титана с содержанием никеля 50,7...51,1 ат. %.

Заключение

Для эффективного использования саморасширяющихся сердечно-сосудистых имплантатов из сплавов на основе никелида титана необходимо обеспечить реализацию в них эффекта сверхэластичности при температуре человеческого тела величиной не менее 6 %. Это позволяет добиться степени формовосстановления имплантата при его установке в организм не менее 97 %. Требуемая величина эффекта сверхэластичности может быть достигнута при последовательности мартенситных превращений B2→R→B19' за счёт сужения температурных интервалов и повышения температур прямого и обратного мартенситных превращений. Эффективным способом для этого является проведение термообработок, в результате которых происходит выделение частиц вторичной фазы Ti_3Ni_4 и формируется структурно-фазовое состояния, обеспечивающее оптимальное сочетание последовательности и температурных интервалов мартенситных превращений. Для медицинских сплавов на основе никелида титана с содержанием никеля 50,7...51,1 ат. % необходимые характеристики имплантата достигаются в результате отжига при температуре (500±10) °С в течение 15–30 мин. Такую термообработку целесообразно проводить одновременно с заданием формы имплантата. В этой области температур усиливается диффузионная подвижность атомов, и, соответственно, интенсифицируются процессы возврата и укрупнения частиц фазы Ti_3Ni_4, что способствует сужению температурного интервала формирования мартенсита B19', максимальному уменьшению уровня внешних напряжений в процессе деформирования изделий вблизи комнатных температур и обеспечивает повышение степени формовосстановления до требуемого уровня (не менее 97 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (Соглашение № 14.604.21.0031 от 17.06.2014 г. о предоставлении субсидии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эффект памяти формы в сплавах / под ред. Дж. Перкинса. – М.: Металлургия, 1977. – 467 с.
2. Корнилов И.И., Белоусов О.К., Качур Е.В. Никелид титана и другие сплавы с эффектом памяти. – М.: Наука, 1977. – 179 с.
3. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. – М.: Наука, 1980. – 205 с.
4. Сплавы с эффектами памяти формы / К. Оцука, К. Симидзу, Ю. Симидзу и др. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
5. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / под ред. В.Г. Пушина. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 438 с.
6. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloy // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50. – P. 511–678.
7. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
8. Dautovich D.P., Purdy G.R. Phase Transition in TiNi // Canad. Met. Quart. – 1965. – V. 4. – P. 129–143.
9. Michal G.M., Sinklair R. The structure of TiNi martensite // Acta Cryst. – 1981. – V. B37. – P. 1803–1807.
10. Hanlon J.E., Butler S.R., Wasilewski R.J. Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – V. 239. – P. 1323–1327.
11. Лотков А.И., Гришков В.Н. Никелид титана. Кристаллическая структура и фазовые превращения // Изв. вузов. Физика. – 1985. – № 5. – С. 68–87.
12. Гришков В.Н., Лотков А.И. Мартенситные превращения в области гомогенности интерметаллида TiNi // ФММ. – 1985. – Т. 60. – Вып. 2. – С. 351–355.
13. Influence of Ni on martensitic transformations in NiTi shape memory alloys / J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler // Acta Mater. – 2010. – V. 58. – P. 3444–3458.
14. Лотков А.И., Гришков В.Н. Влияние структурного состояния аустенита на мартенситные превращения в $Ti_{49}Ni_{51}$ // ФММ. – 1990. – № 7. – С. 88–94.
15. The influence of aging on premartensitic phenomena and martensitic transformations in TiNi based alloys / A.I. Lotkov, V.N. Grishkov, S.F. Dubinin, S.G. Teploukhov, L.L. Meisner / Advanced Materials and Progress: II Sino-Russian Simp. – Xi'an, China, October 8–13, 1993. – Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1993. – P. 404–409.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. The low-temperature aging and its effect on martensitic transformation in TiNi alloy // Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Materials. SMM-94. – Beijing, China, September 25–28, 1994. – China: Int. Acad. Publ, 1994. – P. 169–175.
17. Wu S.K., Lin H.C. The effect of precipitation hardening on the Ms temperature in a $Ti_{48.2}Ni_{50.8}$ alloy // Scr. Met. – 1991. – V. 25. – № 7. – P. 1529–1532.
18. Лотков А.И., Гришков В.Н. Мартенситные превращения в сплавах Ti-Ni после длительного отжига при 773К // Изв. вузов. Физика. – 1991. – № 2. – С. 106–112.
19. Сплавы с памятью формы / А.И. Лотков, В.Н. Хачин, В.Н. Гришков, Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / под ред. В.П. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 2. – С. 202–213.
20. Otsuka K., Kakeshita T. Science and technology of shape memory alloys: new developments // MRS Bulletin. – 2002. – V. 27. – № 2. – P. 91–98.
21. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys // Met. Trans. A. – 1986. – V. 17A. – P. 1505–1515.

Поступила 09.07.2014 г.

UDC 669.245.295:612.089.67

USE OF SUPERELASTICITY EFFECT WHEN DEVELOPING INTRAVASCULAR MEDICAL IMPLANTS FROM NICKEL-TITANIUM BASED ALLOYS

Alexandr I. Lotkov,
Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

Oleg A. Kashin,
Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: okashin@ispms.tsc.ru

Viktor N. Grishkov,
Cand. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: grish@ispms.tsc.ru

Ljudmila L. Meisner,
Dr. Sc., Institute of strength physics and materials science SB RAS,
2/4, Akademicheskii pr., Tomsk, 634021, Russia. E-mail: llm@ispms.tsc.ru

The urgency of the discussed issue is caused by the need to work out new types of industrial intravascular implants from nickel-titanium based alloys.
The main aim of the study: *analysing a structurally-phase state and characteristics of the martensitic transformations effect in medical nickel-titanium based alloys to implementation of superelasticity effect and by the example of a concrete alloy to determine experimentally an optimum regime of its heat treatment for the directed regulating of the structurally-phase state providing high extent of shape recovery as a result of superelasticity effect.*
The methods used in the study: *thermal resistivity measurements to determine martensite transformation temperatures; torsion deformation method by an inverted torsion pendulum with loading and unloading of samples for measurements of the superelasticity effect and shape recovery parameter.*
The results: *The authors have analyzed the conditions of effect superelasticity developing in nickel-titanium based alloys by martensitic transformations; determined the magnitude and temperature intervals of developing superelasticity effect, shape restoration extent, required for using nickel-titanium based alloys as the materials for manufacturing intravascular implants. It is shown, that for medical nickel-titanium based alloys the required characteristics of implants are attained at heat treatment for implant shape assignment during 15...30 minutes at (500±10) °C.*

Key words:
Titanium nickelide, superelasticity, martensitic transformations, intravascular implants, shape recovery.

The research was financially supported by the Federal Target Program (Grant provision agreement no. 14.604.21.0031, 17.06.2014).

REFERENCES

1. Perkins Dg. *Effekt pamyati formy v splavakh* [The shape memory effect in alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 477 p.
2. Kornilov I.I., Belousov O.K., Kachur E.V. *Nikelid titana i drugie splavy s effektom pamyati* [Titanium nikelid and other alloys with shape memory effect]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 179 p.
3. Varlimont H., Diley L. *Martensitnye prevrasheniya v splavakh na osnove medi, serebra, zolota* [Martensitic transformations in alloys based on copper, silver and gold]. Moscow, Nauka publ., 1980. 205 p.
4. Otsuka K., Simidzu U. *Splavy s effektami pamyati formy* [Alloys with shape memory effect]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 224 p.
5. Pushin V.G. *Splavy nikelida titana s pamyatyu formy. Struktura, fazovye prevrashcheniya i svoystva* [Titanium nikelide alloys with shape memory. P. 1. Structure, phase transformations and properties]. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 2006. 438 p.
6. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloy. *Progress in Materials Science*, 2005, vol. 50, pp. 511–678.
7. Ilin A.A. *Mekhanizm i kinetika fazovykh i strukturnykh prevrashcheniy* [Mechanism and kinetics of phase and structural transformations in titanium alloys]. Moscow, Nauka Publ., 1994. 304 p.
8. Dautovich D.P., Purdy G.R. Phase Transition in TiNi. *Canad. Met. Quart.*, 1965, vol. 4, pp. 129–143.
9. Michal G.M., Sinklair R. The structure of TiNi martensite. *Acta Cryst.*, 1981, vol. B37, pp. 1803–1807.
10. Hanlon J.E., Butler S.R., Wasilewski R.J. Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1967, vol. 239, pp. 1323–1327.
11. Lotkov A.I., Grishkov V.N. Nikelid titana. Kristallicheskaya struktura i fazovye prevrashcheniya [Titanium nickelid. Crystal structure and phase transformations]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Bulletin of the university, Physics*, 1985, no. 5, pp. 68–87.
12. Grishkov V.N., Lotkov A.I. Martensitnye prevrashcheniya v oblasti gomogennosti intermetallida TiNi [Martensitic transformations in the range of homogeneity of the intermetallic compound TiNi]. *FMM*, 1985, vol. 60, no. 2, pp. 351–355.
13. Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen Ch., Wagner M.F.-X., Eggeler G. Influence of Ni on martensitic transformations in Ni-

Ti shape memory alloys. *Acta Mater.*, 2010, vol. 58, pp. 3444–3458.
14. Lotkov A.I., Grishkov V.N. Vliyanie strukturnogo sostoyaniya austenita na martensitnye prevrasheniya v $Ti_{49}Ni_{51}$ [Influence of austenite structural state on martensite transformation in $Ti_{49}Ni_{51}$]. *FMM*, 1990, no. 7, pp. 88–94.
15. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Dubinin S.F., Teploukhov S.G., Meisner L.L. The influence of aging on premartensitic phenomena and martensitic transformations in TiNi based alloys. *Advanced Materials and Progress. Second Sino-Russian Simp.* Xi'an, China, October 8–13, 1993. Xi'an, Shaanxi Science and Technology Press, 1993. pp. 404–409.
16. Grishkov V.N., Lotkov A.I. The low-temperature aging and its effect on martensitic transformation in TiNi alloy. *Proc. of Int. Symp. on Shape Memory Materials. SMM-94*. Beijing, China, September 25–28, 1994. China, Int. Acad. Publ., 1994. pp. 169–175.
17. Wu S.K., Lin H.C. The effect of precipitation hardening on the Ms temperature in a $Ti_{48.2}Ni_{50.8}$ alloy. *Scr. Met.*, 1991. vol. 25, no. 7, pp. 1529–1532.
18. Lotkov A.I., Grishkov V.N. Martensitnye prevrashcheniya v splavakh Ti-Ni posle dlitelnogo otzhiga pri 773K [Martensitic transformation in Ti-Ni alloys after prolonged annealing at 773 K]. *Izvestiya vuzov. Fizika – Bulletin of the university, Physics*, 1991, no. 2, pp. 106–112.
19. Lotkov A.I., Khachin V.N., Grishkov V.N., Meysner L.L., Sivokha V.P. Splavy s pamyatyu formy [Shape memory alloys]. *Fizicheskaya mezomekhanika i kompyuternoe konstruirovanie materialov* [Physical Mesomechanics and Computational construction of materials]. Ed. V.P. Panin. Novosibirsk, Nauka publ., 1995, vol. 2, pp. 202–213.
20. Otsuka K., Kakeshita T. Science and technology of shape memory alloys: new developments. *MRS Bulletin*, 2002, vol. 27, no. 2, pp. 91–98.
21. Nishida M., Wayman C.M., Honma T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Met. Trans. A.*, 1986, vol. 17A, pp. 1505–1515.

Received: 09 July 2014.

УДК 665.66:620.22–419.8

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НЕФТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Коваленко Елена Юрьевна,
канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Сагаченко Татьяна Анатольевна,
д-р хим. наук, ведущ. науч. сотр. лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН,
634021, г. Томск, проспект Академический, 4. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

Голушкова Евгения Борисовна,
канд. хим. наук, доцент каф. общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: egol74@mail.ru

Мельников Ярослав Юрьевич,
магистрант ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых данных о высокомолекулярных гетероатомных компонентах нефтяного сырья, поступающего на нефтепереработку. Накопление и обобщение информации о составе и структуре смол и асфальтенов имеют большое значение для создания и совершенствования технологий высокоэффективной глубокой переработки углеводородного сырья, и разработки мероприятий по экологической безопасности нефтеперерабатывающих производств.

Цель работы: *изучение структурно-групповых характеристик компонентов нефти, обработанной различными металлосодержащими порошками.*

Методы исследования: *элементный анализ, криоскопия в бензоле, ПМР-спектроскопия, структурно-групповой анализ.*

Результаты: *Установлено, что введение порошков на основе меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта, в нефтяную систему приводит к изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол. Основное влияние на изменение структурно-групповых характеристик смолисто-асфальтеновых соединений нефти оказывает совместное присутствие в составе обрабатывающего реагента ионов двухвалентного никеля и кобальта. После обработки указанным порошком для асфальтенов нефтей характерно снижение средней молекулярной массы, содержания серы и азота, общего количества атомов углерода в средней молекуле, общей цикличности структурных блоков, за счет уменьшения числа нафтеновых циклов, и увеличение количества атомов углерода в алкильном замещении. По сравнению со смолисто-асфальтеновыми веществами исходной нефти, для смол нефтей после обработки металлическими порошками характерно увеличение средней молекулярной массы, снижение содержания серы, увеличение общего количества атомов углерода в средней молекуле и общей цикличности структурных блоков, за счет роста числа нафтеновых циклов, уменьшение количества атомов углерода в алкильном замещении.*

Ключевые слова:
Нефть, высокомолекулярные соединения, гетероатомные соединения, структурно-групповой состав, порошки металлов.

Введение

Получение новых знаний о химической природе высокомолекулярных соединений (ВМС) нефтей, к которым относят асфальтены и смолы и в которых сосредоточена основная часть присутствующих в нефтях гетероатомных соединений (ГАС), имеет большое значение для объяснения их поведения при добыче, транспорте и поиске вариантов углубленной переработки углеводородного сырья. Существующие сегодня регламенты по содержанию ГАС в исходном сырье, поступающем на переработку, стимулируют изыскание новых подходов для его предварительной подготовки [1–4]. Одним из таких подходов можно рассматривать обработку нефти материалами, содержащими металлические порошки [5, 6].

Ранее нами [7] было изучено влияние металлических порошков меди и железа и материалов на их основе на качественный состав нефтей. Было установлено, что введение порошков в нефтяную систему приводит к изменению состава масляных компонентов, которые составляют основную часть нефтей (79,6–85,2 мас. %). Наиболее существенно это сказывается на изменении содержания дибен-

зотиофенов, представленных, по данным хромато-масс-спектрометрии, первым членом гомологического ряда и его C_1–C_4 гомологами, с преобладанием C_2-гомологов. Обработка нефти металлическим порошком на основе железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта, приводит к двукратному снижению как голоядерного дибензотиофена, так и всех его гомологов. В тоже время после обработки в нефтях увеличивается суммарное содержание смолисто-асфальтеновых соединений (САВ), в составе которых возрастает доля асфальтенов и снижается доля смол.

В данной работе проведено сравнительное изучение химической природы САВ исходной нефти и нефтей, обработанных различными металлосодержащими порошками. Для получения информации о строении или структуре макромолекул нативных ВМС нефти и других родственных природных объектов применяют метод структурно-группового анализа (СГА) [8–12], позволяющий рассчитать среднее распределение атомов углерода между структурными элементами молекул САВ. Данное распределение дает информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на смолах и асфальтенах, выделенных из сборной западно-сибирской нефти, которую обрабатывали промышленными порошками железа ПЖ и меди ПМС. Характеристики порошков приведены в [13]. Их модифицирование ионами Ni^{2+} и Co^{2+} осуществляли из насыщенных растворов хлоридов никеля и кобальта.

Обработку нефтей указанными порошками проводили при температуре 35 °С и постоянном перемешивании. Затем полученную смесь разделяли фильтрованием. В результате получили нефтяные образцы, обработанные:

- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 1);
- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля (образец 2);
- порошком меди, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 3);
- порошком железа, модифицированным ионами двухвалентного никеля и кобальта (образец 4).

Для разделения исследуемых образцов на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, соответствующую ГОСТ 11858–66.

Экспериментальные данные получены на оборудовании центра коллективного пользования Томского научного центра.

Элементный состав образцов определяли с использованием CHNS-анализатора «Vario EL Cube».

Молекулярные массы компонентов измеряли методом криоскопии в бензоле по методике, описанной в [14].

Для описания молекулярной структуры выделенных асфальтенов и смол использовали метод СГА, разработанный в ИХН СО РАН [15, 16]. На основе данных о молекулярных массах, элементном составе САВ и распределении протонов между различными фрагментами их молекул, установленном с помощью ЯМР ^{1}H-спектроскопии, и принимая во внимание допущение, что в их структуре содержится единый центральный полициклический ароматический блок, рассчитывали средние структурные характеристики макромолекул нативных ВМС нефти. В ходе расчетов определены следующие параметры: 1) число углеродных атомов разного типа в средней молекуле: $C_а$, $C_п$, $C_н$ – количество атомов С в ароматических, парафиновых и нафтеновых структурах, соответственно; C_α – количество атомов С, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах C_γ; 2) кольцевой состав: $К_о$, $К_а$, $К_н$ – число общее, ароматических, нафтеновых циклов в средней молекуле; 3) $m_а$ – число ароматических блоков в средней молекуле.

ЯМР-спектры получали с использованием ЯМР-Фурье-спектрометра «AVANCE AV 300» фирмы Bruker в растворах $CDC1_3$. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана при комнатной температуре. Расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах проведен исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра: H_{ar} (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6...8,5 м.д.; H_α (доля протонов у атома углерода в α-положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2,2...4,0 м.д.; H_β и H_γ (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1,1...2,1 и 0,3...1,1 м.д. [17].

Результаты и их обсуждение

Измеренные значения молекулярной массы асфальтенов, выделенных из исходной нефти, почти в два раза превышают значения молекулярной массы смол (табл. 1). Обработка нефти металлсодержащими порошками приводит к изменению средних молекулярных масс САВ. Так, для смол, выделенных из обработанных образцов, наблюдается увеличение средних молекулярных масс. В случае асфальтенов, выделенных из нефтей, обработанных порошками меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля (образцы 1 и 2, соответственно), значения средних молекулярных масс практически не отличаются от молекулярных масс для исходных асфальтенов. Для асфальтенов же, выделенных из нефтей, обработанных порошками меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта (образцы 3 и 4, соответственно), значения молекулярных масс несколько ниже, чем для асфальтенов необработанной нефти.

По данным элементного анализа, содержание азота в асфальтенах исходной нефти выше, а содержание серы ниже, чем в смолах. Введение в систему металлосодержащих порошков приводит к

перераспределению гетероатомов в изучаемых компонентах. Так, содержание серы снижается в смолах всех обработанных образцов, а в случае асфальтенов – только в образцах 3 и 4. Для этих образцов асфальтенов наблюдается и снижение содержания азота. Асфальтены образцов 1 и 2 по содержанию азота и серы близки к асфальтенам исходной нефти.

Повышенным содержанием азота, по сравнению с исходными смолами, характеризуются смолы образца 2, а смолы образцов 1, 3 и 4 по содержанию этого гетероатома практически не отличаются от исходных смол.

Хотя прямого определения содержания кислорода в САВ не проводилось, стоит отметить, что его распределение в асфальтенах и смолах обработанных нефтей имеет сходный характер. Наибольшее содержание кислорода в смолисто-асфальтеновых компонентах отмечено в образцах 1 и 2. Содержание кислорода в САВ образцов 3 и 4 близко к таковому в исходных образцах.

Таблица 1. *Элементный состав компонентов нефти*

Table 1. *Ultimate composition of oil componenets*

Образец Sample	Средняя молекулярная масса Average molecular weight	Содержание, мас. % Content, wt. %				
		C	H	S	N	Ор.*
Асфальтены/Asphaltens						
Исходная нефть Source oil	619	83,03	7,87	3,14	0,92	5,04
1	616	82,76	7,34	3,13	0,98	5,79
2	623	81,92	7,85	3,21	0,85	6,17
3	559	82,57	8,66	2,98	0,70	5,09
4	600	82,36	9,17	2,91	0,60	4,96
Смолы/Resins						
Исходная нефть Source oil	340	76,95	10,28	5,34	0,57	6,86
1	354	73,99	9,74	4,77	0,56	10,94
2	381	71,87	9,51	4,49	0,90	13,23
3	360	78,67	10,27	4,93	0,52	5,61
4	382	80,35	10,08	4,34	0,61	4,62

**кислород определен по разнице содержания элементов.*

**oxygen was determined by the difference in element content.*

В тех случаях, когда невозможно получить точную информацию о строении или структуре химического соединения или когда существует множество вариантов структур какого-либо класса соединений, как например молекулы САВ, применяют метод СГА. По данным СГА (табл. 2, 3), средние молекулы асфальтенов, выделенных из необработанной нефти, содержат больше углеродных атомов (С), чем смолы, за счет большего количества этих атомов в ароматических ($C_а$) и нафтеновых ($C_н$) циклах. В средних молекулах асфальтенов они образуют почти два ($m_а$=1,58), а в средних молекулах смол один структурный блок ($m_а$=0,89). Блоки представляют собой полициклические системы, в которых ароматические кольца сконденсированы с насыщенными [15, 16]. Структурные блоки в молекулах асфальтенов крупнее (С*=27 углеродных атомов), чем в смолах (С*=24 углеродных атомов). Повышенные габариты структурных блоков асфальтенов обусловлены их большей общей цикличностью ($К_о$*=7,5). В структурный блок асфальтенов входит два ареновых ($К_а$*=2,1) и пять насыщенных ($К_н$*=5,4) колец. Структурный блок смол состоит из трех или четырех циклов ($К_о$*=3,4), из которых два или три приходится на насыщенные кольца ($К_н$*=2,4) и один – на ароматические ($К_а$*=1,0). Вследствие больших размеров полиареновых ядер асфальтены характеризуются и более высокой, чем смолы, долей ароматического углерода ($f_а$=33,86 против 18,26 %).

Таблица 2. *Структурные параметры асфальтенов исходной и обработанных нефтей (образцы 1–4)*

Table 2. *Structural parameters of asphaltens of source and treated oil (samples 1–4)*

Расчетные параметры Design parameters		Образцы/Samples				
		Исходная нефть Source oil	1	2	3	4
Число атомов в средней молекуле Quantity of atoms in a medium molecule	C	42,8	42,5	42,5	38,5	41,2
	$C_а$	14,5	16,5	14,7	11,9	13,5
	$C_н$	26,1	24,1	25,6	24,4	18,5
	$C_п$	2,2	1,9	2,2	2,3	9,2
	C_α	6,4	6,6	6,3	5,4	5,7
	C_γ	2,2	1,9	2,2	2,3	2,8
	H	48,3	44,9	48,5	48,0	54,6
	N	0,41	0,43	0,38	0,28	0,26
	S	0,61	0,60	0,62	0,52	0,55
	O	1,95	2,23	2,40	1,78	1,86
Число блоков в молекуле Quantity of blocks in a molecule	$m_а$	1,58	1,68	1,59	1,42	1,51
Кольцевой состав Ring composition	K_0	11,9	12,2	11,2	9,0	7,6
	$K_а$	3,4	3,8	3,4	2,7	3,1
	$K_{нас}$	8,5	8,3	7,8	6,3	4,5
Фактор ароматичности Aromatic factor	$f_а$	33,86	38,88	34,56	30,80	32,87
Параметры средних структурных блоков* Parameters of medium structural blocks*	K_0*	7,5	7,2	7,0	6,3	5,0
	$K_а$*	2,1	2,3	2,2	1,9	2,0
	$K_{нас}$*	5,4	4,9	4,9	4,5	3,0
	C*	27,1	25,2	26,7	27,1	27,3
	$C_п$*	1,4	1,1	1,4	1,6	6,1
	C_α*	4,0	3,9	3,9	3,8	3,8
	C_γ*	1,4	1,1	1,4	1,6	1,9

** – относится к структурной единице.*

** refers to a structural unit.*

На долю алифатических фрагментов в структурных блоках асфальтенов приходится от одного до двух углеродных атомов ($C_п$*=1,4), в то время как в смолах –десять ($C_п$*=10,2). Алкильные заместители в структурном блоке асфальтенов представлены

только метильными группами ($C_п$*=$C_γ$*=1,4). Относительное количество метильных групп в структурном блоке смол не превышает 23 % ($C_γ$*/$C_п$*·100). Большая часть парафиновых атомов углерода в структурном блоке смолистых веществ находится в длинных алкильных заместителях. Незначительная разница в значениях $C_α$* (4,0 – для асфальтенов и 3,2 – для смол) может свидетельствовать о том, что в структурных блоках смол и асфальтенов практически равное количество алкильных (метильных) заместителей связано с ароматическими циклами.

Обработка нефти металлсодержащими порошками приводит к изменению структурно-групповых характеристик САВ (табл. 2, 3). Наиболее ярко это видно на образцах смол и асфальтенов, выделенных из нефтей после обработки металлическими порошками на основе меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта (образцы 3 и 4, соответственно). Для образцов САВ, выделенных из нефтей, обработанных металлическими порошкам на основе меди и железа, модифицированных только ионом двухвалентного никеля (образцы 1 и 2, соответственно), существенных отличий в численных значениях расчетных показателей не отмечено.

Сравнительный анализ показал, что средние молекулы асфальтенов образцов 3 и 4 содержат меньше углеродных атомов, чем средние молекулы асфальтенов исходной нефти (табл. 2). Для образца 3 это связано с падением содержания атомов углерода в ароматических циклах (с 14,5 до 11,9), а для образца 4 – в нафтеновых циклах (с 26,1 до 18,5). Снижение общего числа атомов С в средней молекуле асфальтенов не влияет на число m_a. Значения этого показателя для асфальтенов, выделенных из обработанных нефтей, практически не отличаются от численных значений для асфальтенов исходной нефти. Во всех образцах средние молекулы асфальтенов двублочные (ma=1,58, 1,42 и 1,51). При этом общая цикличность (K_o*) структурного блока асфальтенов исходной нефти выше (7,5), чем в асфальтенах образцов 3 и 4 (6,3 и 5,0, соответственно). Это обусловлено различием в содержании насыщенных колец ($K_н$*). Для исходной нефти оно составляет 5,4, для обработанных – 4,5–3,0. По количеству ароматических циклов (K_a*) структурные блоки асфальтенов исходной и обработанных нефтей практически не различаются (2,1; 1,9 и 2,0, соответственно).

Алкильные заместители в структурном блоке асфальтенов исходной нефти содержат 1,4 углеродных атомов, в структурных блоках асфальтенов обработанных нефтей – 1,6 и 6,1 для образцов 3 и 4, соответственно. При этом во всех образцах содержится практически равное количество алкильных заместителей у ароматического цикла ($C_α$*=3,8–4,0), которые различаются по числу атомов углерода. В структурном блоке асфальтенов исходной нефти и образца 3 алкильные заместители представлены только метильными группами ($C_п$*=$C_γ$*). В структурном блоке асфальтенов образца 4 присутствуют длинные ($C_п$*=6,1) и слаборазветвленные ($C_γ$*=1,9) парафиновые цепи.

Таблица 3. *Структурные параметры смол исходной и обработанных нефтей (образцы 1–4)*

Table 3. *Structural parameters of resins in source and treated oil (samples 1–4)*

Расчетные параметры Design parameters		Образцы/Samples				
		Исходная нефть Source oil	1	2	3	4
Число атомов в средней молекуле Quantity of atoms in a medium molecule	C	21,8	21,9	22,8	23,6	25,6
	C_a	4,0	3,9	4,2	4,3	5,1
	$C_н$	8,8	8,5	6,6	11,7	14,8
	$C_п$	9,1	9,5	12,0	7,6	5,6
	$C_α$	2,8	2,6	2,9	3,0	3,5
	$C_γ$	2,1	1,9	2,1	2,3	2,4
	H	34,7	34,2	35,9	36,7	38,2
	N	0,14	0,14	0,24	0,13	0,17
	S	0,57	0,53	0,43	0,46	0,52
	O	1,46	2,42	3,15	1,26	1,10
Число блоков в молекуле Quantity of blocks in a molecule	m_a	0,89	0,92	1,02	0,92	1,02
Кольцевой состав Ring composition	K_0	3,0	3,0	2,7	3,7	4,6
	K_a	0,9	0,9	1,1	0,9	1,1
	$K_{нас}$	2,1	2,1	1,7	2,8	3,5
Фактор ароматичности Aromatic factor	f_a	18,26	17,82	18,51	18,16	19,91
Параметры средних структурных блоков* Parameters of medium structural blocks	K_0*	3,4	3,3	2,7	4,1	4,5
	K_a*	1,0	1,0	1,1	1,0	1,1
	$K_{нас}$*	2,	2,3	1,6	3,1	3,5
	C*	24,6	23,8	22,4	25,6	25,1
	$C_п$*	10,2	10,3	11,8	8,3	5,5
	$C_α$*	3,2	2,9	2,8	3,3	3,5
	$C_γ$*	2,4	2,1	2,1	2,5	2,4

Для смолистых компонентов наблюдаются несколько иные закономерности изменения структурно-групповых характеристик средних молекул (табл. 3). В средних молекулах смол образцов 3 и 4, наоборот, содержится больше углеродных атомов (23,6 и 25,6), чем в средних молекулах смол исходной нефти (21,8). Причиной увеличения общего количества атомов С является их рост, как в ароматических, так и в нафтеновых циклах, при этом более резкое увеличение содержания атомов углерода отмечено в нафтеновых циклах (с 8,7 до 14,8). Так же как и для асфальтенов, изменение общего числа атомов С в средней молекуле смол не влияет на число блоков в молекуле (m_a). Численные значения этого показателя свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах средние молекулы смол состоят из одного структурного блока (m_a=0,89; 0,92 и 1,02). При этом общая цикличность (K_o*) структурного блока молекул смол образцов 3 и 4 выше (4,1 и 4,5, соответственно), чем для смол исходной нефти (3,4). Это происходит за

счет увеличения в структурном блоке смолистых компонентов образцов 3 и 4 числа нафтеновых колец ($К_н$*3,1–3,5 против 2,4), при неизменном содержании ароматических циклов ($К_а$*=1,0).

Количество углеродных атомов, связанных с алифатическими заместителями ($С_п$*) в структурном блоке смол обработанных нефтей, в 1,2 и 1,9 раз меньше, чем в структурном блоке смол исходной нефти. Это влечет за собой увеличение количества метильных групп в структурном блоке смол с 23 % для исходной нефти до 30 и 43 % для образцов 3 и 4, соответственно. Практически не меняется число алкильных заместителей, связанных с ароматическими циклами ($С_\alpha$*=3,2–3,5).

Из анализа полученных результатов следует, что основное влияние на изменение структурно-групповых характеристик САВ нефти оказывает совместное присутствие в составе обрабатывающего реагента ионов двухвалентного никеля и кобальта.

Выводы

Введение в нефтяную систему металлических порошков на основе меди и железа, модифицированных ионами двухвалентного никеля и кобальта, приводит к изменению структурно-групповых характеристик молекул асфальтенов и смол. Наиболее существенные отличия наблюдаются при обработке нефти системой, в которой в качестве модификатора выступают оба иона. По сравнению с САВ исходной нефти:

- для асфальтенов таких нефтей характерно снижение средней молекулярной массы, содержания серы и азота, общего количества атомов углерода в средней молекуле, общей цикличности структурных блоков, за счет уменьшения числа нафтеновых циклов, и увеличение количества атомов углерода в алкильном замещении.
- для смол таких нефтей характерно увеличение средней молекулярной массы, снижение содержания серы, увеличение общего количества атомов углерода в средней молекуле и общей цикличности структурных блоков, за счет роста числа нафтеновых циклов, уменьшение количества атомов углерода в алкильном замещении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 6. – С. 3–7.
2. ГОСТ Р 51858–2002. Нефть. – М.: Стандартинформ, 2002. – 10 с.
3. О некоторых проблемах российского нефтегазового комплекса / М.И. Левинбук, Е.А. Козюков, А.А. Лебедев, А.В. Бородачева, Е.В. Сизова // Катализ в промышленности. – 2005. – № 6. – С. 3–18.
4. Глаголева О.Ф. Актуальные проблемы нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 3. – С. 51–53.
5. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля / Т.М. Мурзагалеев, А.В. Восмериков, А.К. Головко, В.В. Козлов, Т.А. Федущак // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 4. – С. 11–13.
6. Применение нанокаталитических систем для глубокой переработки углей и тяжелого нефтяного сырья / Л.А. Зекель, Н.В. Краснобаева, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 22–30.
7. Голушкова Е.Б., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Влияние металлических порошков на компонентный состав нефти // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 112–118.
8. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components // Russian Geology and Geophysics. – 2010. – V. 51. – № 3. – P. 286–295.
9. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles / O.V. Zaytseva, E.E. Magomadov, Kh.M. Kadiev, E.A. Chernysheva, V.M. Kapustin, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 5. – P. 309–322.
10. Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling / D.M. Trauth, S.M. Stark, T.F. Petti, M. Neurock, M.T. Klein // Energy Fuels. – 1994. – V. 8. – № 3. – P. 576–580.
11. Савельев В.В., Головко А.К. Структурно-групповые характеристики жидких продуктов термолиза витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 7–11.
12. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues / M.A. Kopytov, A.K. Golovko, N.P. Kirik, A.G. Anshits // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 1. – P. 14–19.
13. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. – 520 с.
14. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
15. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при СГА-анализе компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 460–468.
16. Бейко О.А., Головко А.К., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.
17. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.

Поступила 08.07.2014 г.

UDC 665.66:620.22–419.8

CHANGES IN STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION OF RESINS AND ASPHALTENES IN OIL UNDER THE INFLUENCE OF METAL POWDERS

Elena Yu. Kovalenko,
Cand. Sc., Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science, 4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Tatyana A. Sagachenko,
Dr. Sc., Institute of petroleum chemistry Siberian branch Russian academy of science, 4, Akademichesky Avenue, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

Evgeniya B. Golushkova,
Cand. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: egol74@mail.ru

Yaroslav Yu. Melnikov,
National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: azot@ipc.tsc.ru

The relevance of the investigation is caused by the need to obtain new data on the high-molecular heteroatomic components of oil feedstock supplied to the refineries. Accumulation and generalization of information on composition and structure of resins and asphaltenes are important for the development of advanced technologies of deep processing of hydrocarbon raw materials and measures for environmental safety of oil refineries.

The main aim of the research *is to study structural-group characteristics of components of oil treated with different metal-containing powders.*

The methods used in the study: *elemental analysis, cryoscopy in benzene, PMR-spectroscopy, structural-group analysis.*

The results: *It was found out that introduction of copper- and iron-based powders, modified with the ions of bivalent nickel and cobalt, into the oil system results in changes in structural-group characteristics of asphaltene and resin molecules. Joint presence of bivalent nickel and cobalt ions in the treating reagent has the main influence on the changes in the structural-group characteristics in resin-asphaltene substances occurring in oil. After the treatment with the given powder one can observe in asphaltenes typical decrease in average molecular weight, sulfur and nitrogen contents, total number of carbon atoms in a middle molecule, total cyclicity of structural units, due to reduced number of naphthenic cycles, and increased number of carbon atoms in the alkyl substitution. As compared with the resin-asphaltene substances of the initial oil, the resins after the treatment with the metal powders are characterized by increased average molecular weight, reduced sulfur content, increased total number of carbon atoms in the middle molecule and total cyclicity of structural units due to increased number of naphthenic cycles, and reduced number of carbon atoms in the alkyl substitution.*

Key words:
Oil, high-molecular compounds, geteroatomic compounds, structural-group analysis, metal powders.

REFERENCES

1. Kapustin V.M. Innovatsionnoe razvitie neftepererabotki i neftekhimii Rossii [Innovative development of oil processing and petrochemistry in Russia]. *Mir nefteproductov. Vestnik neftyanykh company – World of oil products. The oil companies' bulletin*, 2011, no. 6, pp. 3 –7.
2. *GOST P 51858–2002. Neft* [State standard P 51858–2002. Oil]. Moscow, Standartinform Publ., 2002. 10 p.
3. Levinbuk M.I., Kozyukov E.A., Lebedev A.A., Borodacheva A.V., Sizova E.V. O nekotorykh problemakh rossiyskogo neftegazovogo kompleksa [On some problems of Russian oil and gas complex]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in industry*, 2005, no. 6, pp. 3–18.
4. Glagoleva O.F. Aktualnye problemy neftepererabotki [Relevant problems of oil processing]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i opyt*, 2006, no. 3, pp. 51–53.
5. Murzagaliyev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Fedushchak T.A., Ogorodnikov V.D. Kreking tyazheloy nefti v prisutstvii tseolita Y, modifitsirovannogo nanoporoshkom nikelya [Cracking of heavy oil with zeolite Y modified by nickel nanopowder]. *Zhurnal Sibirskogo Federalnogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2012, no. 5, pp. 223–234.
6. Zekel L.A., Krasnobayeva N.V., Kadiyev Kh.M., Khadzhiyev S.N., Shpirt M.Ya. Primeneniye nanokataliticheskikh sistem dlya glubokoy pererabotki ugley i tyazhelogo neftyanogo syrya [Application of nanocatalytic systems for deep processing of coal and heavy petroleum feedstock]. *Khimiya tverdogo topliva*, 2010, no. 6, pp. 22–30.
7. Golushkova E.B., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A. Vliyanie metallicheskikh poroshkov na komponentny sostav nefti [Influence of metal powders on oil component composition]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 112–118.
8. Golovko A.K., Gorbunova L.V., Kam'yanov V.F. The regularities in the structural group composition of high-molecular heteroatomic petroleum components. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 286–295.
9. Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. A study of structural tran-

sformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 5, pp. 309–322.
10. Trauth D.M., Stark S.M., Petti T.F., Neurock M., Klein M.T. Representation of the Molecular Structure of Petroleum Resid through Characterization and Monte Carlo Modeling. *Energy Fuels*, 1994, vol. 8, no. 3, pp. 576–580.
11. Savelev V.V., Golovko A.K. Strukturno-gruppovye kharakteristiki zhidkikh produktov termoliza vitrinitov razlichnoy stepeni metamorfizma [Group structure characteristics of the liquid thermolysis products of vitrinites of different ranks]. *Khimiya tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 4, pp. 197–201.
12. Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 1, pp. 14–19.
13. *Metallicheskiye poroshki i poroshkovye materialy: spravochnik* [Metal powders and powder materials: directory]. Ed. by Yu.V. Levinsky. Moscow, Ekomet Publ., 2005. 520 p.
14. *Sovremennye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. Ed. by A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
15. Kamyanov V.F., Bolshakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri SGA-analize komponentov nefti [Determination of structural parameters in SGA-analysis of oil components]. *Neftekhimiya*, 1984, vol. 24, no. 4, pp. 460–468.
16. Beyko O.A., Golovko A.K., Gorbunova L.V. *Khimicheskiy sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of oils in Western Siberia]. Novosibirsk, Nauka publ., 1988. 288 p.
17. Ogorodnikov V.D. YaMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR spectroscopy as the method of studying crude oil chemical composition]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefti* [Instrumental methods of studying oil]. Ed. by G.V. Ivanova. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.

Received: 08 July 2014.

УДК 544.452.2

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

Ильин Александр Петрович,
профессор, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: genchem@mail.ru

Роот Людмила Олеговна,
канд. техн. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: tolbanova@mail.ru

Кривошеина Виктория Валерьевна,
аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: genchem@mail.ru

Разработка новых методов синтеза нитридов щелочных и щелочноземельных элементов в настоящее время актуальна, поскольку данные нитриды, а также нитриды других металлов широко используются в промышленности.
Целью настоящей работы являлось установление фазового состава продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидом кальция.
Для выполнения качественного и количественного фазового анализа использовали рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3,0); для расчетов параметров химической активности смесей и определения их пирофорности использовали дифференциально-термический анализ (термоанализатор SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ); для определения микроструктуры исходных материалов и продуктов синтеза использовали электронный микроскопический анализ (электронные микроскопы Jeol-840 и Hitachi SU8000).
В результате исследования параметров химической активности смесей был сделан вывод о том, что смеси нанопорошка алюминия с оксидом кальция не пирофорны. Кроме того, было установлено, что в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с оксидом кальция, содержавших 50 и 75 мас. % CaO, предположительно образуется кристаллическая фаза нитрида кальция Ca_3N_2. Стабилизация этой фазы обусловлена более низкой температурой сгорания данных образцов в сравнении с образцами с меньшим содержанием оксида кальция.

Ключевые слова:
Нанопорошок алюминия, оксид кальция, параметры химической активности, продукты сгорания, синтез сжиганием, нитрид алюминия, нитрид кальция.

Введение

Экспериментально установлено, что при сгорании в воздухе порошкообразного магния, в конечных продуктах стабилизируется нитрид магния (Mg_3N_2), при окислении металлического лития в воздухе ~ 80 % конечных продуктов составляет нитрид лития (Li_3N) [1]. Остальные щелочные и щелочноземельные металлы при окислении и горении в воздухе нитридов не образуют [2]. Нитриды щелочных и щелочноземельных металлов используются в качестве добавок в шихту при получении кубического нитрида бора [3]: они способствуют увеличению выхода целевого нитрида бора. Поэтому проблема получения нитридов щелочных и щелочноземельных элементов в настоящее время актуальна.

В то же время способы получения нитридов в настоящее время не разработаны и требуют проведения экспериментов для установления наиболее оптимальных условий получения и повышения их выходов [4]. Известен способ получения нитридов титана, циркония и гафния при горении смесей нанопорошка алюминия с соответствующими диоксидами [5, 6], в котором нанопорошок алюминия смешивают с соответствующими диоксидами и сжигают в воздухе. Предполагается, что при горении нанопорошка алюминия диоксиды восстанавливаются до металлов или до субоксидов, которые при окислении образуют соответствующие нитриды [7–9]. Согласно литературным данным фазовый состав продуктов сгорания смесей нанопорошка алюминия с оксидом кальция, не исследован [10–12].

Целью настоящей работы являлось установление фазового состава продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с оксидом кальция.

Методики эксперимента и характеристики объекта исследований

В работе использовался нанопорошок (НП) алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне [14–16]. Схема установки для получения НП показана на рис. 1. Установка работает следующим образом: от высоковольтного источника питания – 1 заряжается емкостный накопитель энергии – 2. Механизм подачи проволоки – 3 обеспечивает автоматическую подачу взрываемого отрезка проволоки – 4 в межэлектродный промежуток. При достижении проволокой высоковольтного электрода – 5 срабатывает коммутатор – 6, происходит разряд накопителя на этот отрезок проволоки, и он взрывается. Образовавшийся порошок собирается в накопителе – 7. Очищенный от порошка газ с помощью вентилятора – 8 подается обратно в камеру – 9. Объем камеры перед работой вакуумируется, а затем заполняется требуемой газовой атмосферой. Эти функции выполняет система газового снабжения – 10.

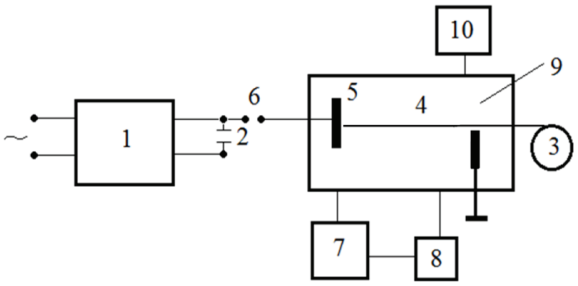


Рис. 1. *Принципиальная схема установки для производства нанопорошков металлов в условиях электрического взрыва проводников [14]*

Fig. 1. *Flow chart of installation for metal nanopowder production at electric explosion*

Нанопорошок алюминия, полученный в среде аргона, является пирофорным, т. е. воспламеняется при контакте с воздухом. Его пассивировали медленным окислением малыми добавками воздуха [14]. Нанопорошок алюминия характеризовался следующими параметрами активности: температура начала окисления 450 °С; степень окисленности 63,8 %; максимальная скорость окисления 0,13 мас. %/°С; удельный тепловой эффект 4995 Дж/г. В экспериментах использовали реактив оксида кальция (ч.д.а.).

Для выполнения качественного и количественного фазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-3,0 [17]. Диапазон сканирования углов составлял 20–90 град. В работе применяли излучение медной трубки $Cu_{K\alpha}$. Для идентификации кристаллических фаз использовали картотеку PDF-4. Предварительно продукты сгорания дезагрегировали и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм.

Дифференциальный термический анализ [18] (ДТА) проводили с использованием термоанализатора SDT Q600 Научно-аналитического центра ТПУ. Точность измерения температуры составляла 0,001 °С. Исходные смеси нанопорошка алюминия с оксидом кальция проверяли на пирофорность путем расчета по ДТА четырех параметров активности [19]: температура начала окисления ($t_{н.о.}$), максимальная скорость окисления (V_{max}), степень окисленности (α), приведенный тепловой эффект (D?H). Все приготовленные смеси имеют температуру начала окисления выше 300 ?С, поэтому не пирофорны.

Электронный микроскопический анализ продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидом кальция проводили с использованием электронных микроскопов Jeol-840 и Hitachi SU8000. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея. Морфологию образцов исследовали в естественных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [20, 21]. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 4–5 мм.

Навески нанопорошка алюминия и оксида кальция смешивали в боксе на кальке с использованием пробки, обернутой в кальку, так как неизвестны характеристики смесей, связанных с трением. Смешивание проводили до тех пор, пока не исчезала неравномерность в окраске смеси. Всего было приготовлено 4 образца соотношение CaO:Al=0,5:3,5; 1:3; 2:2; 3:1. Нанопорошок без добавок использовали в качестве образца сравнения.

Инициирование процесса горения осуществляли с помощью нихромовой спирали, через которую пропускали электрический ток, при этом навеске старались придать коническую форму. Процесс горения проходил на подложке из нержавеющей стали толщиной 2 мм.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для проверки нанопорошка алюминия и его смесей с оксидом кальция на пирофорность была исследована их термическая устойчивость. Образцы нагревали в воздухе со скоростью 10 °С/мин до 900 °С (SDT Q600). Типичная термограмма приведена на рис. 2. До 220 °С с поверхности образца (1:3) медленно десорбировались примеси, но с 350 °С интенсивность разложения гидроксидов и карбонатов кальция возросла, что заметно по эндоэффекту на зависимости ДТА. Рост ТГ начинался с 400 °С, опережая начало теплового эффекта (470 °С).

Первый экзоэффект, сопровождающий процесс окисления, равен 3194 Дж/г, но после небольшого уменьшения теплового потока процесс окисления продолжился: значение его теплового эффекта равно 2122 Дж/г. Для остальных образцов смесей и нанопорошка алюминия были также записаны термограммы и рассчитаны параметры активности смесей [21] (таблица 1). Добавление оксида кальция к нанопорошку алюминия привело к повышению температуры начала окисления на 10–35 °С. При этом максимальная скорость окисления снижалась от 0,023 (нанопорошок алюминия) до

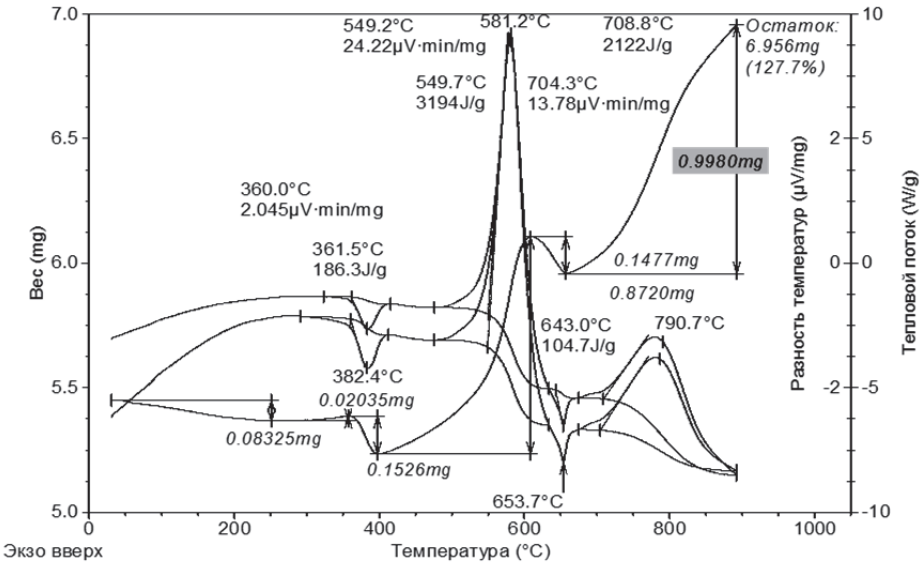


Рис. 2. *Термограмма смеси нанопорошка алюминия с оксидом кальция (атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин, масса навески 5,4490 мг)*

Fig. 2. *Thermogram of aluminum nanopowder and calcium oxide mixture (atmosphere is air, heating rate is 10 °C/min, sample weight is 5,4490 mg)*

0,002 мг/мин. Снижалась также степень окисленности смесей максимально в 2,27 раза. Добавление оксида кальция также приводило к монотонному уменьшению удельного теплового эффекта (в 5 раз).

Таблица 1. *Параметры активности смесей оксида кальция и нанопорошка алюминия*

Table 1. *Parameters of calcium oxide and aluminum nanopowder mixture activity*

Состав образца CaO: НП Al, мас. частей Coposition of CaO: Al NP sample, wt. parts	Параметры активности смесей Mixture activity parameters			
	Температура начала окисления, °C Initial oxidation temperature, °C	Максимальная скорость окисления, мг/мин Peak oxidation rate, mg/min	Степень окисленности, % Oxidation level, %	Удельный тепловой эффект, Дж/г Specific heat effect, J/g
0:4	405	0,023	25	5445
0,5:3,5	440	0,025	19	3288
1:3	410	0,013	17	3194
2:2	415	0,012	11	2218
3:1	420	0,002	–	1128

На рис. 3 представлены микрофотографии продуктов сгорания исходного нанопорошка алюминия, в которых значительное количество представлено в виде игольчатых кристаллов и небольшого количества спёков. Согласно результатам микроскопии (рис. 3, *а*) продукты сгорания частично построены из игольчатых кристаллов, частично из кристаллов с не до конца сформировавшейся структурой.

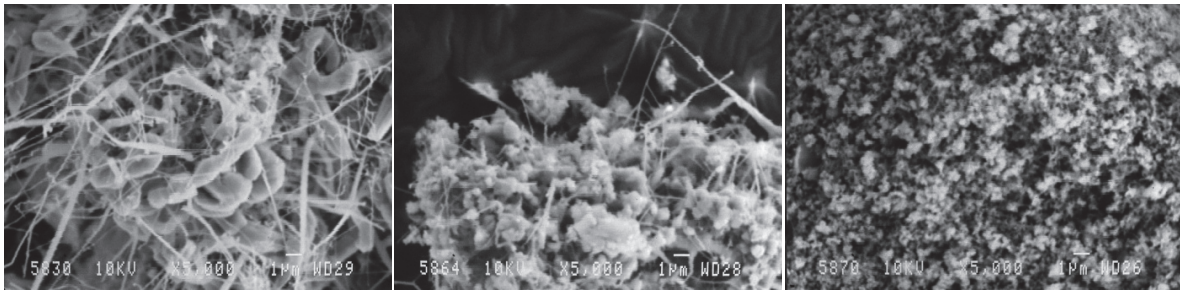
С добавлением оксида кальция в продуктах сгорания уменьшилось количество игольчатых кристаллов и увеличилось количество спёков, кристаллиты приняли округлую форму (рис. 3. *б*). Дальнейшее увеличение содержания оксида кальция в смеси привело к формированию однородной структуры конечных продуктов горения субмикронного размера частиц (0,2–2,0 мкм) (рис. 3, *в*).

Продукты сгорания смесей оксида кальция и нанопорошка алюминия представляют собой спёки с характерным размером от 1 до 5 мкм, игольчатые кристаллы отсутствуют.

Продукты сгорания в воздухе смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия (2:2) содержат агломераты микронного размера неправильной формы (1–5 мкм), но присутствуют агломераты большего размера, состоящие из спеченных частиц (рис. 4а). Продукты сгорания с максимальным содержанием оксида кальция состоят из каркасных пористых структур. Размеры пор в основном составляет 1,0–1,5 мкм. Наличие такой структуры продуктов сгорания связано с образованием жидкой фазы в процессе горения.

С увеличением содержания оксида кальция в продуктах сгорания исчезают игольчатые кристаллы, но обнаружены структуры, которые формируются с образованием жидкой фазы (рис. 4, *б*).

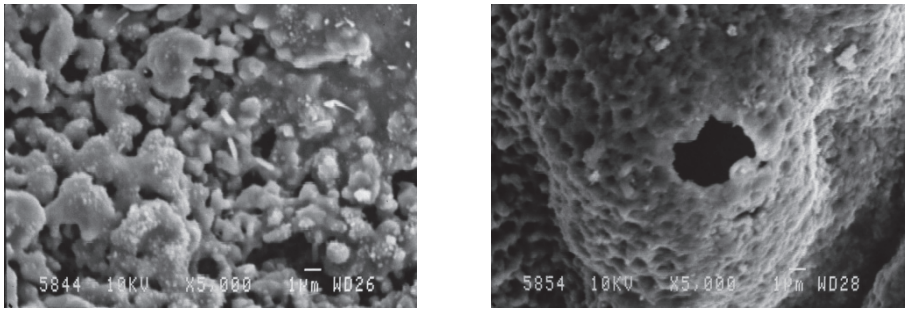
РФА продуктов сгорания исходного нанопорошка алюминия и смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия показал, что основной кристаллической фазой образца (0:4) и (0,5:3,5) является нитрид алюминия. В продуктах сгорания образцов смесей (0,5:3,5) и (1:3) нитрид кальция не обнаружен, в то же время нитрид кальция по трем рефлексам обнаружен в образце (2:2) и по двум рефлексам в образце (3:1). Отсутствие рефлекса в последнем случае сожжет быть связано с образованием кристаллов вытянутой структуры или плоских кристаллов.



а/a *б/b* *в/c*

Рис. 3. *Микрофотографии продуктов сгорания: а) нанопорошка алюминия (образец 0:4); б) смеси оксида кальция и нанопорошка алюминия (0,5:3,5); в) смеси оксида кальция и нанопорошка алюминия (1:3)*

Fig. 3. *Micro photos of combustion products of: a) aluminum nanopowder (sample 0:4); b) calcium oxide and aluminum nanopowder mixture (0,5:3,5); c) calcium oxide and aluminum nanopowder mixture (1:3)*



а/a *б/b*

Рис. 4. *Микрофотографии продуктов сгорания смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия: а) 2:2; б) 3:1*

Fig. 4. *Micro photos of combustion products of calcium oxide and aluminum nanopowder mixture: a) 2:2; b) 3:1*

На рис. 5 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов сгорания смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия в соотношении 2:2.

В табл. 2 приведены результаты РФА продуктов сгорания оксида кальция с нанопорошком алюминия.

Заключение

Согласно проведенным исследованиям фазовый состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия сильно зависит от содержания добавки оксида кальция в исходный нанопорошок: добавление 0,5 мас. частей оксида кальция существенно изменяет морфологию кристаллов: содержание

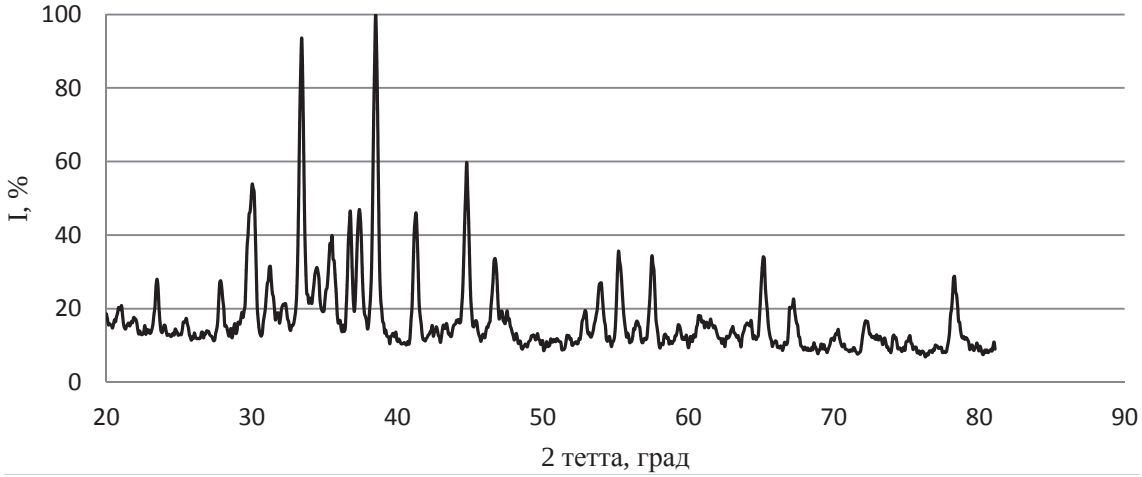


Рис. 5. *Рентгенограмма продуктов сгорания смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия (2:2)*

Fig. 5. *X-ray diagram combustion products of calcium oxide aluminum nanopowder mixture (2:2)*

Таблица 2. *Результат рентгенофазового анализа продуктов сгорания оксида кальция с нанопорошком алюминия*
Table 2. *Results of X-ray phase analysis of combustion products of calcium oxide and aluminum nanopowder mixture*

Состав образца CaO: НП Al, мас. частей Composition of CaO: Al NP sample, wt. parts	Интенсивность 100 %-го рефлекса, % (угол 2θ, град) Intensity of 100 % reflex, % (angle 2 degrees)				
	AlN	Al_2O_3	Al^0	CaO	Ca_3N_2
0:4	92 (33,29°)	29 (35,17°)	100 (38,58°)	–	–
0,5:3,5	98 (34,14°)	50 (25,35°)	100 (38,43°)	–	42 (34,47°)
1:3	79 (34,14°)	48 (25,28°)	100 (38,43°)	34 (29,94°)	–
2:2	94 (33,42°)	34 (57,49°)	100 (38,5°)	36 (55,2°) 46 (41,28°)	31 (34,47°) 47 (36,76°) 47 (37,39°) 33 (46,64°)
3:1	100 (33,28°)	16 (57,63°)	30 (38,5°)	18 (41,28°)	94,91 (37,39°)

игольчатых кристаллов резко уменьшается, а спёков по форме близких к сферическим увеличивается. В продуктах сгорания смеси оксида кальция с нанопорошком алюминия в соотношении (1:3) размеры агломератов уменьшаются, но игольчатые кристаллы отсутствуют. Увеличение размеров агломератов в продуктах сгорания образца (2:2), вероятно, связано с формированием жидкофазных продуктов. Дальнейшее увеличение содержание оксида кальция приводит к формированию спеченных пористых структур, причем размер пор составляет 1,0–1,5 мкм.

Выводы

При сгорании нанопорошка алюминия в смесях с оксидом кальция (образцы 2:2 и 3:1), по-видимому, образуется кристаллическая фаза нитрида кальция Ca_3N_2. Стабилизация этой фазы обусловлена более низкой температурой сгорания данных образцов в сравнении с образцами с меньшим содержанием оксида кальция (0,5:3,5; 1:3).

По результатам определения параметров активности установлено, что смеси нанопорошка алюминия с оксидом кальция не пирофорны и не взрывоопасны: температура начала окисления 300 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 390 с.
2. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 320 с.
3. Боримский А.И., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. Синтез и свойства крупнозернистого кубического нитрида бора, полученного с использованием дополнительных центров кристаллизации // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 9. – Киев, 2006. – С. 286–292.
4. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М, Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
5. Synthesis of titanium and zirconium nitrides by burning mixtures of their oxides with aluminum nanopowder in air / Yu.A. Amelkovich, A.P. Astankova, L.O. Tolbanova, A.P. Ilin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2007. – V. 48. – № . 6. – P. 425–428.
6. The influence of inorganic substances on oxidation characteristics of nanopowders / Y.S. Kwon, Yu.A. Amelkovich, A.Yu. Godimchuk, A.P. Ilyin, L.O. Tolbanova // KORUS'2005: Proc. of the 9th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology. – Novosibirsk, 2005. – P. 206–210.
7. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С. 13–18.
8. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
9. Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин, Е.М. Попенко, А.Г. Коротких, В.А. Архипов, А.А. Дитц, Л.О. Толбанова, Ю.И. Строкова. – Томск: Дельта-план, 2008. – 382 с.
10. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 3. – С. 72–76.
11. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П.Ф. Похил, А.Ф. Беляев, Ю.В. Фролов, В.С. Логачев, А.И. Коротков. – М.: Наука, 1972. – 215 с.
12. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Булатов М.А. О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1998. – № 1. – С. 45–49.
13. Диагностика нанопорошков и наноматериалов / А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2010. – 250 с.
14. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. – Saarbrucken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. – 274 с.
15. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
16. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Синтез карбидов металлов электрическим взрывом проводников // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 3 (4). – С. 80–88. URL: http://sjs.tpu.ru/journal/view/358/319 (дата обращения: 20.07.2014).
17. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
18. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 218 с.
19. Яблуновский Г.В. Использование метода дериватографии в исследовании УДП // Получение, свойства и применение энергонасыщенных УДП металлов и их соединений: Тезисы докладов Российской конференции. – Томск: НИИ ВН при ТПУ, 1993. – С. 70.

20. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С. и др. // Успехи химии. – 2013. – № 82. – С. 648–685.
21. Кашин А.С., Анаников В.П. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии // Изв. академии наук Сер. Хим. – 2011. – № 12. – С. 2551–2556.
22. Il'in A.P., Gromov A.A., Yablunovskii G.V. Reactivity of Aluminium Powders // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2001. – V. 37. – № 4. – P. 418–422.

Поступила 23.07.2014 г.

UDC 544.452.2

THE INFLUENCE OF CALCIUM OXIDE ADDITION ON THE CONTENT OF COMBUSTION PRODUCTS OF ALUMINIUM NANOPOWDER IN AIR

Alexander P. Ilyin,
Prof., Dr. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin ave., 30, e-mail: genchem@mail.ru

Liudmila O. Root,
Cand. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin ave., 30, e-mail: e-mail: tolbanova@mail.ru

Viktoria V. Krivosheina,
PhD Student, National Research Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin ave., 30, e-mail: e-mail: genchem@mail.ru

Development of new methods for synthesis of nitrides of the alkaline and alkaline-earth elements is currently relevant because these nitrides, and nitrides of other metals are commonly used in industry.
The aim of this work was to determine the phase structure of products of combustion in air of aluminum nanopowder with calcium oxide mixtures.
To perform qualitative and quantitative phase analysis the X-ray diffraction (diffractometer DRON-3,0) was used; for calculations of the chemical activity parameters of mixtures and determination of their ignition ability the differential thermal analysis (termoanalyzer SDT Q600 of Scientific Analytical Center of TPU) was used; to determine the microstructure of the initial materials and products of synthesis the electron microscopic analysis (electron microscopes Jeol-840 and Hitachi SU8000) was used.
The results of chemical activity parameters of mixes investigation showed that the mixes of aluminum nanopowder with calcium oxide are not pyrophoric. Furthermore, it was established that in combustion products of aluminum nanopowder with calcium oxide mixes containing 50 and 75 wt. % of CaO, the crystal phase of calcium nitride Ca_3N_2 presumably is formed. Stabilization of this phase is caused by lower combustion temperature of these samples in comparison with the samples containing less calcium oxide.

Key words:
Aluminum nanopowder, calcium oxide, chemical activity parameters, combustion products, burning synthesis, aluminum nitride, calcium nitride.

REFERENCES

1. Samsonov G.V. *Nitridy* [Nitrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1969. 390 p.
2. Samsonov G.V., Kulik O.P., Polishchuk V.S. *Poluchenie i metody analiza nitridov* [Obtaining of nitrides and their analysis methods]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1978. 320 p.
3. Borimskiy A.I., Belyavina N.N., Markiv V.Ya. Sintez i svoystva krupnozernistogo kubicheskogo nitrida bora, poluchennogo s ispolzovaniem dopolnitelnykh tsentrov kristallizatsii [Synthesis and properties of coarse-grained cubic boron nitride obtained with the help of addition crystallization centers]. *Porodorazrushayushhiy i metalloobrabatyvayushhiy instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya: Sb. nauch. tr.* (Proc. Rock-destroying and metal-processing tools – technique and technology of its production and application). Kiev, 2006, Iss. 9, pp. 286–292.
4. Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M, Vereshchagin V.I. *Samorasprostranyayuschiysya vysokotemperaturnyy sintez kompozitcionnykh nitridsoderzhaschikh keramicheskikh materialov* [Self-propagating high-temperature synthesis of composite nitridecontaining ceramic materials]. Novosibirsk, Nauka, 2012. 260 p.
5. Amelkovich Yu.A., Astankova A.P., Tolbanova L.O., Ilin A.P. Synthesis of titanium and zirconium nitrides by burning mixtures of their oxides with aluminum nanopowder in air. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2007, vol. 48, no. 6, pp. 425–428.
6. Kwon Y.S., Amelkovich Yu.A., Godimchuk A.Yu., Ilin A.P., Tolbanova L.O. The influence of inorganic substances on oxidation characteristics of nanopowders. *KORUS'2005: Proceedings of the 9th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology*. Novosibirsk, 2005, pp. 206–210.
7. Ilin A.P., Gromov A.A., Tolbanova L.O. Yavlenie khimicheskogo svyazyvaniya azota vozdukha s obrazovaniem kristallicheskikh

faz nitridov pri gorenii poroshkoobraznykh metallov, bora i kremniya [The phenomenon of chemical bonding of air nitrogen with formation of nitrides crystalline phases at combustion of powdered metals, boron and silicon]. *Fundamentalnye issledovaniya* [Fundamental Research], 2008, no. 4, pp. 13–18.

8. Ilin A.P., Gromov A.A. *Gorenie alyuminija i bora v sverkhtonkom sostoyanii* [Burning of aluminium and boron in ultrafine stste]. Tomsk, Tomsk State Univ. Publ., 2002. 154 p.
9. Gromov A.A., Khabas T.A., Ilin A.P., Popenko E.M., Korotkikh A.G., Arkhipov V.A., Ditts A.A., Tolbanova L.O., Strokova Yu.I. *Gorenie nanoporoshkov metallov* [Metal nanopowder burning]. Tomsk, Deltaplan Publ., 2008. 382 p.
10. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Timchenko N.A. Izuchenie posledovatelnosti fazoobrazovaniya pri gorenii presovannogo nanoporoshka alyuminiya v vozdukhe s primeneniem sihkhrotropnogo izlucheniya [Study of succession in phase formation at aluminum compacted nanopowder combustion in the air when applying synchrotron radiation]. *Fizika goreniya i vzryva*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 72–76.
11. Pokhil P.F., Belyayev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I. *Gorenie poroshkoobraznykh metallov v aktivnykh sredakh* [Combustion of Powdered Metals in the Active Media]. Moscow, Nauka Publ., 1972. 298 p.
12. Shevchenko V.G., Kononenko V.I., Bulatov M.A. O mekhanizme okisleniya poroshkoobraznykh metallov v protsesse ikh nagrevaniya na vozdukhe [On the mechanism of powdered metals oxidation during their heating in air]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, no. 1, pp. 45–49.
13. Ilin A.P., Korshunov A.V., Perevezentseva D.O., Tolbanova L.O. *Diagnostika nanoporoshkov i nanomaterialov* [Nanopowders and nanomaterials diagnostics]. Tomsk, Tomsk Politechnic University Publ., 2010. 250 p.
14. Nazarenko O.B., Ilin A.P., Tikhonov D.V. *Elektricheskiy vzryv provodnikov. Poluchenie nanoporoshkov metallov i tugoplavkikh nemetallicheskikh soedineniy* [Wire electrical explosion. Metal and refractory nonmetal compounds nanopowders production]. Saarbrucken, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012. 274 p.
15. Nazarenko O.B. *Elektrovzryvnye nanoporoshki: poluchenie, svojstva, primenenie* [Electroexplosive nanopowders: production, properties, application]. Tomsk, Tomsk Politechnic University Publ., 2005. 148 p.
16. Ilin A.P., Nazarenko O.B., Tikhonov D.V. *Sintez karbidov metallov elektricheskim vzryvom provodnikov* [Metal carbides synthesis by wire electrical explosion]. *Vestnik nauki Sibiri – Bulletin of Siberian science*, 2012, no. 3 (4), pp. 80–88.
17. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyy analiz* [X-ray diffraction analysis]. Moscow, MGU Publ., 1976. 232 p.
18. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal analysis methods]. Moscow, Mir Publ., 1978. 218 p.
19. Yablunovskiy G.V. Ispolzovanie metoda derivatografii v issledovanii UDP [The derivatogram method in UFP investigation]. Poluchenie, svoystva i primenenie energonasyshchennykh UDP metallov i ikh soedineniy [Production, properties and application of energy-saturated ultrafine metals and their compounds]. *Tezisy dokladov Rossiyskoy konferentsii* [Proceedings of Russian conference at HVRI TPU]. Tomsk, NII VN pri TPU, 1993, p. 70.
20. Kachala V.V., Hemchyan L.L., Kashin A.S. Kompleksnoe issledovanie struktury i mekhanizmov polucheniya i prevrashcheniy gazoobraznykh, zhidkikh i tverdykh khimicheskikh sistem metodami mass-spektrometrii, spektroskopii YaMR i elektronnoy mikroskopii [Complex research of the structure and mechanisms for obtaining and transformation of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, NMR spectroscopy and electron microscopy]. *Uspekhi khimii*, 2013, no. 82, pp. 648–685.
21. Kashin A.S., Ananikov V.P. Formirovanie nanorazmernykh pokrytiy i nanochastits metallov putem magnetronnogo raspyleniya i ikh issledovanie metodom skaniruyushchey elektronnoy mikroskopii [The formation of nanoscale coatings and metal nanoparticles by magnetron sputtering, and their investigation by scanning electron microscopy]. *Izv. akademii nauk Ser. Khim. – Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Chemistry series*, 2011, no. 12, pp. 2551–2556.
22. Il'in A.P., Gromov A.A., Yablunovskii G.V. Reactivity of Aluminium Powders. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2001, vol. 37, no. 4, pp. 418–422.

Received: 23 July 2014.

УДК 542.06; 544.77

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Мачехина Ксения Игоревна,
канд. тех. наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mauthksu@yandex.ru

Шиян Людмила Николаевна,
канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyan@rambler.ru

Исследование процесса деструкции коллоидных соединений железа с целью определения кинетических параметров является актуальным для технологий водоподготовки.
Цель работы: *исследовать кинетику процесса деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода для оценки возможности практической реализации данного способа в технологиях водоподготовки.*
Методы исследования: *фотоколориметрия, хроматография, pH-метрия, титрометрия.*
Результаты: *Исследован процесс деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода, который включает три стадии: стадию абсорбции диоксида углерода, деструкции коллоидных соединений с последующим самопроизвольным осаждением железа в виде гидроксида железа (III) и десорбции диоксида углерода из раствора. Экспериментально установлено время абсорбции диоксида углерода коллоидным раствором железа, которое составляет 30 секунд, время деструкции коллоидных соединений железа составляет 120 мин., и время десорбции диоксида углерода при различных способах обработки раствора. Показана определяющая роль органических веществ гумусового происхождения и соединений кремния в деструкции коллоидных соединений железа, дестабилизация которых при pH=4,5 позволяет развиваться коагуляционным процессам с образованием осадка в виде гидроксида железа (III). Определена энергия активации стадии деструкции коллоидных соединений, которая составляет 37,0 кДж/моль. Полученное значение энергии активации говорит о том, что процесс деструкции коллоидных соединений железа с образованием твердой фазы протекает в переходной области, т. е., наряду с диффузионными затруднениями, процесс лимитируется и протеканием собственно химической реакции между диоксидом углерода и коллоидными соединениями железа.*

Ключевые слова:
Коллоидные соединения железа, диоксид углерода, кинетические параметры процесса деструкции, подземные воды.

Подземные воды северных регионов Западной Сибири характеризуются повышенным содержанием железа, кремния и органических веществ [1, 2]. Это связано с геологией распространения вышеперечисленных компонентов в подземных водах [3, 4]. Установлено, что при водоподготовке в процессе аэрации подземных вод наблюдается образование коллоидных соединений железа, что значительно снижает производительность используемых установок [5, 6]. Образованию устойчивой коллоидной системы способствует наличие в подземных водах гуминовых веществ и соединений кремния. Определены факторы, влияющие на устойчивость коллоидных соединений железа: заряд частиц, действие электролитов и pH среды [7]. На основании установленного фактора о влиянии pH среды на устойчивость коллоидных соединений железа предложен способ их удаления путем снижения pH раствора до значения 4,5 с использованием экологически безопасного диоксида углерода [8]. В работе [1] показано, что снижение pH раствора приводит к деструкции защитного слоя, состоящего из кремнийорганических веществ на поверхности $Fe(OH)_3$, с последующей коагуляцией $Fe(OH)_3$. Возможность использования данного способа была подтверждена термодинамическими расчетами [9], но для практической реализации необходимо исследовать кинетические параметры процесса.

Целью работы является исследование кинетики процесса деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода для оценки возможности практической реализации данного способа в технологиях водоподготовки.

Методики эксперимента

Для приготовления модельного раствора, содержащего коллоидные соединения железа, по методике, приведенной в работе [10–12], использовали реактивы $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ марки «ч.д.а.», дистиллированную воду и органические вещества, выделенные из торфяных болот Томской области. Концентрацию органических веществ оценивали по содержанию растворенного органического углерода – DOC (Dissolved Organic Carbon) с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820». Содержание общего железа в растворе определяли фотоколориметрически согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50–96, содержание железа (II) определяли согласно методике, приведенной в работе [13], содержание кремния – по РД 52.24.433–2005 с помощью прибора КФК-3. Водородный показатель из-

меряли с использованием многофункционального аппарата WTW Miltiline P4.

Для исследования кинетических параметров деструкции коллоидных соединений железа в лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1.

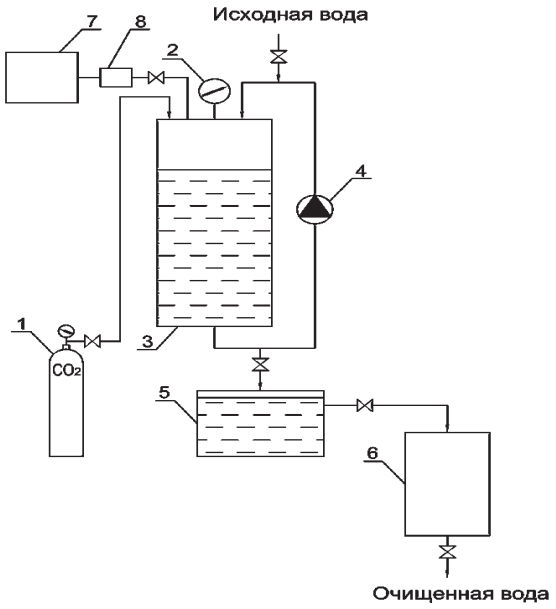


Рис. 1. *Схема лабораторной установки для удаления коллоидных соединений железа из раствора: 1) баллон с диоксидом углерода; 2) манометр; 3) реактор смешения диоксида углерода с обрабатываемым раствором; 4) циркуляционный насос; 5) отстойник; 6) фильтр; 7) вакуумный насос; 8) водяная ловушка*

Fig. 1. *Diagram of laboratory facility for removing iron colloid substances from solution: 1) carbon dioxide cylinder; 2) manometer; 3) reactor of mixing carbon dioxide with work solution; 4) circulating pump; 5) separating tank; 6) filter; 7) vacuum pump; 8) water trap*

Модельный раствор объемом 3,5 л поступал в реактор – 3, из которого предварительно откачивали воздух за счет разрежения, создаваемого вакуумным насосом – 7, перемешивали с помощью циркуляционного насоса – 4 при атмосферном давлении в течение 2 минут, и этот раствор принимали за исходную пробу. Диоксид углерода поступал в реактор из баллона – 1 (ГОСТ 949–73). В реакторе устанавливалось давление (P_1), характеризующее общее давление в системе, равное парциальному давлению диоксида углерода в начальный момент времени. После абсорбции диоксида углерода в реакторе устанавливалось давление (P_2).

Результаты и их обсуждение

Процесс деструкции коллоидных соединений железа происходит при снижении pH раствора до значения 4,5 в результате абсорбции диоксида углерода с образованием угольной кислоты. При этом создается углекислотное равновесие, которое можно представить следующей реакцией:

$$CO_2+H_2O \leftrightarrow CO\cdot H_2O \leftrightarrow H_2CO_3. \quad (1)$$

Процесс поглощения диоксида углерода раствором сопровождается физической и химической абсорбцией. Обе стадии играют существенную роль в процессе деструкции коллоидных соединений железа. На стадии физической абсорбции создаются условия, необходимые для протекания химической абсорбции, приводящей к образованию угольной кислоты и снижению pH раствора. Согласно принципу Ле-Шателье [14, 15] для увеличения выхода угольной кислоты по реакции (1) и более интенсивного снижения pH раствора необходимо увеличить парциальное давление диоксида углерода.

На рис. 2 показано изменение pH и D?P раствора при обработке диоксидом углерода в зависимости от общего давления P_1 в реакторе абсорбции, где $\Delta P=P_1-P_2$, а P_2 характеризует конечное давление в системе.

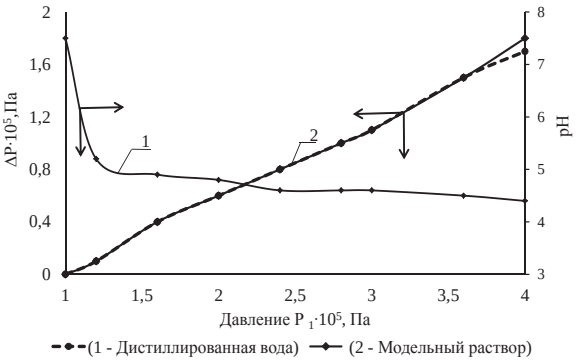


Рис. 2. *Изменение pH и давления (D?P) от общего давления в реакторе абсорбции диоксида углерода: 1) дистиллированная вода; 2) модельный раствор*

Fig. 2. *Change of pH and pressure (D?P) in comparison with total pressure in the reactor of carbon dioxide adsorbtion: 1) distilled water; 2) standard solution*

Из рис. 2 видно, что снижение pH раствора до значения 4,5 происходит при давлении $2\cdot10^5$ Па, но для деструкции коллоидных соединений железа этого давления недостаточно. Дальнейшее повышение давления до $4\cdot10^5$ Па приводит к протеканию химического взаимодействия образующейся угольной кислоты с коллоидными соединениями железа, что сопровождается увеличением ΔP в сравнении с экспериментами на дистиллированной воде. Полученное расхождение неслучайно и наблюдалось каждый раз при повторении экспериментов. Установленная разница в давлении показывает, что в растворе происходит более интенсивное поглощения диоксида углерода вследствие химического взаимодействия с коллоидной системой. Экспериментально установлено время абсорбции диоксида углерода, которое составляет 30 секунд.

Процесс деструкции коллоидных соединений сопровождается двумя стадиями, которые протекают одновременно. Первая стадия – десорбция диоксида углерода, приводящая к увеличению pH

раствора до первоначального значения, и вторая стадия – деструкция коллоидных соединений железа с образованием осадка в виде $Fe(OH)_3$.

На рис. 3 показана зависимость изменения pH раствора при разных способах удаления диоксида углерода. Для удалаения CO_2 из раствора в работе использовали принудительные методы, такие как аэрирование, вакуумирование, нагревание до 50 °С и самопроизвольне удаление.

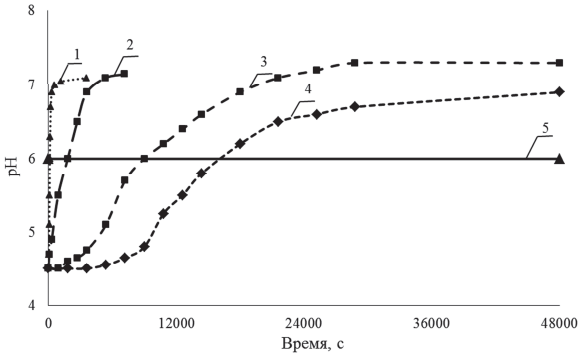


Рис. 3. *Зависимость изменения pH от времени отстаивания при разных способах удаления диоксида углерода из раствора: 1) аэрирование; 2) вакуумирование; 3) нагревание до 50 °С; 4) самопроизвольно; 5) минимальное значение предельно допустимой концентрации водородных ионов в растворе*

Fig. 3. *Dependence of pH change on sedimentation time at different ways of carbon dioxide removal from solution: 1) aeration; 2) evacuation; 3) heating to 50 °C; 4) spontaneously; 5) minimum value of maximum permissible concentration of hydrogen ions in solution*

Одновременно с восстановлением pH раствора наблюдали процесс образования осадка в виде $Fe(OH)_3$ по изменению концентрации железа в растворе от времени отстаивания. На рис. 4 приведена зависимость изменения концентрации железа в растворе от способа удаления CO_2.

Сравнение зависимостей, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что наиболее быстрое увеличение pH раствора до значения 6, что соответствует нижнему приделу ПДК, происходит при аэрировании и вакуумировании (60...300 секунд). Это связано с тем, что высокая эффективность удаления диоксида углерода из раствора достигается созданием разности парциальных давлений углекислого газа в растворе и над раствором, благодаря разрежению (рис. 2). Из рис. 4 видно, что при аэрировании и вакуумировании эффективность удаления коллоидных соединений железа крайне низкая, так как увеличение pH до значения 6 происходит в течение 60...300 секунд и этого времени недостаточно для дестабилизации гуминовых веществ в кислой среде. Наиболее эффективное удаление коллоидных соединений железа происходит при нагревании, что связано с влиянием температуры на скорость образования $Fe(OH)_3$. При этом время удаление коллоидных соединений железа из раствора составляет около 3000 секунд.

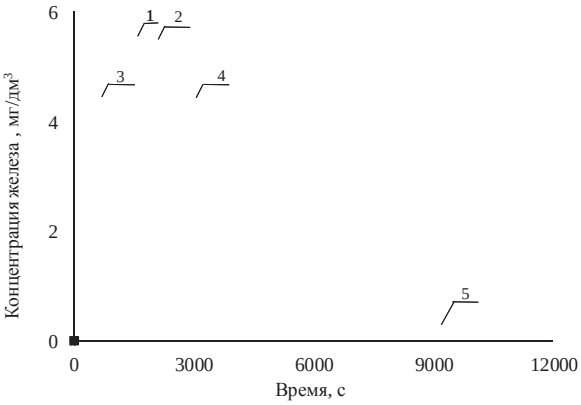


Рис. 4. *Зависимость изменения концентрации железа в растворе от способа удаления диоксида углерода из раствора: 1) аэрирование; 2) вакуумирование; 3) нагревание до 50 °С; 4) самопроизвольно; 5) предельно допустимая концентрация*

Fig. 4. *Dependence of change in iron concentration in solution on ways of carbon dioxide removal from solution: 1) aeration; 2) evacuation; 3) heating to 50 °C; 4) spontaneously; 5) the maximum permissible concentration*

Таким образом, экспериментально установлено, что процесс деструкции коллоидных соединений железа при использовании диоксида углерода лимитируется стадией удаления коллоидных соединений железа из раствора в виде $Fe(OH)_3$.

Для лимитирующей стадии процесса деструкции была рассчитана энергия активации, позволяющая определить область протекания процесса и подобрать аппаратурное оформление для практической реализации этого способа в технологиях очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии.

Деструкция коллоидных соединений железа является гетерогенным процессом, протекает на поверхности коллоидной частицы в адсорбционном слое и описывается следующими последовательными реакциями:

$$NaR\left\{\begin{matrix}-COO-\\-O-\end{matrix}\right.FeOH\Big\}+H_2CO_3 \leftrightarrow NaR\left\{\begin{matrix}-COOH\\-OH\end{matrix}\right.\Big\}+FeOHCO_3 \qquad (2)$$

$$FeOHCO_3+NaOH+NaHCO_3 \leftrightarrow Fe(OH)_3\downarrow+CO_2\uparrow+Na_2CO_3. \qquad (3)$$

Приведенные реакции являются топохимическими и протекают на границе раздела фаз с образованием нерастворимого $Fe(OH)_3$ благодаря дестабилизации гуминовых соединений, образующих диффузионный слой на поверхности $Fe(OH)_3$. В виду того, что концентрация железа в растворе в процессе деструкции остается постоянной, то использовать закон действующих масс в этом случае невозможно. Для таких случаев рекомендуется скорость реакции выражать через степень превращения, что позволяет использовать уравнение Ерофеева–Аврама или Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича [16, 17]:

$$\alpha=1-e^{-\kappa\tau^n}, \qquad (4)$$

где α – степень превращения вещества; κ – постоянная, определяющая константу скорости реакции; τ – время контакта, мин.

Константа скорости реакции, согласно поправке Саковича [16], выражается уравнением:

$$K = n \cdot \kappa^{1/n}, \quad (5)$$

где n – порядок реакции.

Для определения константы скорости реакции, согласно поправке Саковича, были проведены эксперименты по влиянию температуры на реакцию деструкции в интервале 6...30 °С. Минимальное значение выбранного интервала обусловлено температурой подземных вод. Исходная концентрация коллоидного железа в растворе составляла 5,6 мг/л.

Двойное логарифмирование уравнения (4) позволило получить следующее математическое выражение:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \cdot \lg\tau + \lg\kappa + \lg(\lg e), \quad (6)$$

где $\lg\kappa + \lg(\lg e) = B$.

По зависимости, построенной в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg\tau$, согласно уравнению (6), по тангенсу угла наклона определен порядок реакции $n = \mathrm{tg}\beta = 3$. Полученный порядок реакции является формальным [18–20]. В действительности, процесс деструкции протекает намного сложнее, чем он представлен реакциями (2) и (3). Кроме того, образование угольной кислоты, участвующей в реакции (2), является обратимым процессом, что также усложняет рассматриваемую систему. Полученный порядок реакции необходим для определения константы скорости процесса формирования твердой фазы.

Для определения величины $\lg\kappa$ из зависимости, построенной в координатах $\lg[-l\ (1-\alpha)] - \lg\tau$, необходимо экстраполировать прямую до пересечения с осью ординат, что позволяет определить константу B, которая соответствует точке пересечения с осью ординат.

Используя уравнение (7), определяем $\lg\kappa$:

$$\lg\kappa = B - \lg(\lg e). \quad (7)$$

Полученные значения $\lg\kappa$, в соответствии с уравнением (7), позволяют определять константу скорости реакции в зависимости от температуры по уравнению (5). После логарифмирования уравнения (5) был определен логарифм константы скорости (lgK):

$$\lg K = \lg n + 1/n \cdot \lg\kappa. \quad (8)$$

Результаты расчетов, согласно уравнению (8) представлены в таблице.

Используя данные, приведенные в таблице, была определена константа скорости процесса формирования твердой фазы в виде нерастворимого $Fe(OH)_3$ по уравнению (9).

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (9)$$

$$E = \frac{R \cdot \mathrm{tg}\alpha}{\mathrm{tg}e} = 2{,}303 \cdot R \cdot \mathrm{tg}\alpha, \quad (10)$$

где E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная.

Таблица. *Зависимость константы скорости реакции осаждения железа от температуры*

Table. *Dependence of iron precipitation speed constant on temperature*

t, °C	B	$\lg\kappa$	κ	K	$\lg K$	T, °K	$1/T \cdot 10^{-3}$
6	−7,65	−7,33	$4{,}7 \cdot 10^{-8}$	0,011	−1,965	279	3,584
14	−7,33	−7,01	$9{,}7 \cdot 10^{-8}$	0,014	−1,869	287	3,484
22	−6,44	−6,12	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,022	−1,664	295	3,389
30	−6,19	−5,86	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	0,033	−1,479	303	3,300

Согласно уравнению (10) для интервала температур 6...30 °С рассчитана энергия активации, которая составила 37,0 кДж/моль. Полученное значение энергии активации говорит о том, что процесс деструкции коллоидных соединений железа с образованием твердой фазы протекает в переходной области, т. е., наряду с диффузионными затруднениями, процесс лимитируется и протеканием собственно химической реакции (3).

Выводы

1. Исследован процесс деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода, который включает стадию абсорбции CO_2, деструкцию коллоидных соединений с последующим самопроизвольным осаждением в виде $Fe(OH)_3$ и десорбцию CO_2 из раствора.
2. Установлено время абсорбции диоксида углерода коллоидным раствором железа, которое составляет 30 секунд, время деструкции коллоидов –120 мин.
3. Показана определяюшая роль гуминовых веществ и соединений кремния в деструкции коллоидных соединений, дестабилизация которых при pH=4,5 позволяет развиваться коагуляционным процессам с образованием осадка в виде $Fe(OH)_3$.
4. Определена энергия активации стадии деструкции коллоидных соединений, которая составляет 37,0 кДж/моль, что указывает на одновременное лимитирование этой стадии за счет диффузии диоксида углерода и химической реакции его взаимодействия с коллоидными соединениями железа.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мачехина К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратурное оформление: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 20 с.
2. Тропина Е.А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского региона: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 20 с.
3. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа: дисс.... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2010. – 153 с.

4. Ермашова Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 1998. – 44 с.
5. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 27–31.
6. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 54–58.
7. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 7. – С. 1182–1185.
8. Способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа: пат. 2492147 Рос. Федерация. № 2011150372/05; заявл. 09.12.2011; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. – 4 с.
9. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 50–53.
10. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов, Г.Г. Савельев, Г. Метревели, М. Делай // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–34.
11. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia / L.N. Shiyan, E.A. Tropina, K.I. Machekhina, E.N. Gryaznova, V.V. An // SpringerPlus. – 2014. – V. 3. DOI: 10.1186/2193–1801–3-260, http://www.springerplus.com/content/3/1/260.
12. Способ приготовления модельного коллоидного раствора: пат. 2502556 Рос. Федерация. № 20121296/10; заявл. 12.07.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 31. – 4 с.
13. Способ определение железа в воде: пат. 2216019 Рос. Федерация. № 20021217/05; заявл. 06.08.2002; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31. – 4 с.
14. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2009. – 557 с.
15. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Юрайт, 2010. – 886 с.
16. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – М.: Химия, 1973. – 263 с.
17. Куликова М.В. Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 19 с.
18. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.
19. Краснова К.С. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1995. – 319 с.
20. Денисов Е.Т. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.

Поступила 18.07.2014 г.

UDC 542.06; 544.77

KINETICS OF IRON COLLOID SUBSTANCE DESTRUCTION WHILE INTERACTING WITH CARBON DIOXIDE

Kseniya I. Machekhina,
Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk,
Lenin avenue, 30. E-mail: mauthksu@yandex.ru

Lyudmila N. Shiyan,
Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk,
Lenin avenue, 30. E-mail: lshiyan@rambler.ru

The study of iron colloid substance destruction in order to obtain the kinetic parameters is relevant for water treatment technologies.
The aim of the research *is to study the kinetics of iron colloid substance destruction influenced by carbon dioxide for practical use of this method in water treatment technologies for water purification step.*
Methods: *photocolorimeter, chromatography, pH-meter, titrometry.*
Results: *The authors have investigated iron colloid substance destruction while interacting with carbon dioxide. The process consists of the carbon dioxide absorption, destruction colloid substances followed by spontaneous precipitation of a* $Fe(OH)_3$ *and desorption of* CO_2 *from the solution. It was ascertained that the time of carbon dioxide absorption by iron colloid solution is 30 seconds, while destruction of colloids is 120 min; the time of* CO_2 *desorption at different ways of processing solution was determined. The paper shows the defining role of organic humic substances and silicon compounds in destruction of iron colloid substances.their distabilization at pH of 4,5 allows coagulation occurrence to form a precipitate in the form of iron hydroxide (III). The activation energy of colloid substance destruction is 37,0 kJ/mol. It indicates the simultaneous limitation of this step due to the carbon dioxide diffusion and chemical reaction of its interaction with iron colloid substances.*

Key words:
Kinetics, iron colloid substances, carbon dioxide, groundwater.

The topic of the paper is 7.1326.2014.

REFERENCES

1. Machekhina K.I. *Protses ochistki podzemnykh vod ot kolloidnykh soedineniy zheleza i ego apparatyrnoe oformlenie. Avtoreferat dis. kand. nauk* [The process of cleaning groundwater from iron colloidal substances and its hardware design. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2013. 20 p.
2. Tropina E.A. *Appaturno-tekhnologicheskaya sistema poluchenia pityevoy void iz podzemnykh istochnikov Zapadno-Sibirskogo regiona* [Hardware-technological system of obtaining drinking water from underground sources of the West Siberian region. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2007. 20 p.
3. Vidyaykina N.V. *Obespechenie ecologicheskoy bezopasnosti pri ispolizovanii selskim naseleniem podzemnykh vod dlya pitevykh tseley na primere Tomskoy oblasti i Khanty-Mansiyskogo avonovnogo okruga. Diss. Kand. nauk* [Ensuring environmental safety when using groundwater by rural population for drinking purposes by the example of Tomsk region and Khanty-Mansi Autonomous regoin. Cand. Diss.]. Tomsk, 2010. 753 p.
4. Ermashova N.A. *Geokhimiya podzemnykh vod zony aktivnogo vodoobmena Tomskoy oblasti v svyazi s resheniem voprosov vodosnabzheniya i okhrany* [Geochemistry of groundwater zone of active water exchange of the Tomsk region in connection with the solving the problems of water supply and protection. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 1998. 44 p.
5. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Vidiaykina N.V., Frimmel F.H., Metreveli G. Kolloydnye sistemy podzemnykh vod Zapado-Sibirskogo regiona [Colloid systems of groundwater of the West Siberian region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309. no. 6, pp. 27–31.
6. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A. Tsvetnost podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona [Chromaticity of groundwater of the West Siberian region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314. no. 3, pp. 54–58.
7. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Tropina E.A. Ustoychivost kolloidov zheleza v prirodnykh vodakh [Stability of iron colloids in natural waters]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 7, pp. 1182–1185.
8. Shiyan L.N., Machekhina K.I., Smirnov A.P., Voyno D.A. *Sposob ochistki podzemnykh vod ot ustoychivykh form zheleza* [A method of purifying groundwater from sustainable forms of iron]. Patent RF, no. 2492147, 2011.
9. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Korobochkin V.V., Smirnov A.P., Voyno D.A. Udalenie kolloidov zheleza iz podzemnykh vod s ispolzovaniem dioksida ugleroda [Iron colloids removal from groundwater using carbon dioxide]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321. no. 3, pp. 50–53.
10. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A., Saveliev G.G., Metreveli G., Delay M. Kolloidno-khimicheskie svoystva soedineniy zheleza v prirodnykh vodakh [Colloid-chemical properties of iron substances in natural waters]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 316. no. 3, pp. 28–34.
11. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Gryaznova E.N., An V.V. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia. *SpringerPlus*, 2014, vol. 3. DOI: 10.1186/2193–1801–3-260, http://www.springerplus.com/content/3/1/260.
12. Shiyan L.N, Tropina E.A., Machekhina K.I., Griaznova E.N., Vlasov V.A., *Sposob prigotovleniya modelnogo colloidnogo rastvora* [Method of preparing a model colloid solution]. Patent RF, no. 2502556, 2012.
13. Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyan L.N., *Sposob opredeleniya zheleza v vode* [A method for identifying iron in water]. Patent RF, no. 2216019, 2003.
14. Korovin N.V. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2009. 557 p.
15. Glinka N.L. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Urayt Publ., 2010. 886 p.
16. Bezdenezhnykh A.A. *Inzhenernye metody sostavleniya uravneniy skorostey reaktsy i rascheta kineticheskikh konstant* [Engineering methods for the reaction rate equations and calculation of kinetic constants]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 263 p.
17. Kulikova M.V. *Ustranenie vremennoy zezkosti vody amiachnym sposobom v apparatakh intensivnogo peremeshivaniya. Aftoreferat Kand. Dis.* [Elimination of water temporary hardness by ammonia method in intensive mixing devices. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2011. 19 p.
18. Semiokhin I.A., Strakhov B.V., Osipov A.I. *Kinetika khimicheskikh reaktsy* [Kinetics of Chemical Reactions]. Moscow, MSU Press, 1995. 351 p.
19. Krasnova K.S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1995. 319 p.
20. Denisov E.T. *Khimicheskaya kinetika* [Chemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 568 p.

Received: 18 July 2014.

УДК 541.128: 542.943: 54.057

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ОКСОГИДРООКСИДЕ АЛЮМИНИЯ – ПРЕКУРСОРЕ MnO_x-Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ – НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ C_1–C_3 УГЛЕВОДОРОДОВ

Галанов Сергей Иванович,
канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Сидорова Ольга Ивановна,
канд. хим. наук, доцент каф. физической и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. E-mail: sidorova@xf.tsu..ru

Грязнова Елена Николаевна,
инженер-исследователь лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: t_elena@mail2000.ru

Шиян Людмила Николаевна,
канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyan@rambler.ru

Изучение влияния количества марганца (II) в прекурсоре катализаторов состава MnO_x/Al_2O_3 для реакции глубокого окисления углеводородов является перспективным для технологий катализаторов.
***Цель работы**: исследование влияния количества Mn (II) в нановолокнистом оксигидрооксиде алюминия – прекурсоре MnO_x-Al_2O_3 катализаторов на фазовый состав и закономерности в реакции глубокого окисления C_1-C_3 – алканов.*
***Методы исследования:** хроматография, рентгенофазовый анализ.*
***Результаты:** Синтезирован нановолокнистый оксигидроксид алюминия (AlOOH), модифицированный различными количествами ионов марганца (II), который является прекурсором катализаторов глубокого окисления метана. Показано, что как полноценные катализатор модифицированный оксигидроксид алюминия может работать лишь при предварительной термоактивации при температуре 850°С. В качестве катализатора глубокого окисления углеводородов более перспективен катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) в прекурсоре, несмотря на то, что скорость окисления метана на нем ниже, чем на катализаторе с содержанием марганца (II) 5,7 мас. %. В отличие от катализатора с содержанием марганца (II) 5,7 мас. %, где оксид алюминия находится в метастабильной форме (σ-Al_2O_3), катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) содержит в своей структуре термодинамически и термически стабильную фазу α-Al_2O_3, что позволяет работать данному катализатору во всем температурном диапазоне реакции окисления C_1–C_3 углеводородов*

Ключевые слова:
Марганецсодержащие катализаторы, нановолокнистый оксогидроксид алюминия, глубокое окисление углеводородов

Глубокое каталитическое окисления углеводородов, в первую очередь природных или попутных нефтяных газов, имеет явные преимущества перед факельным сжиганием, что связано с более низкой температурой сжигания по сравнению с факельным и, соответственно, более высоким КПД теплоустановок, возможностью дожигания бедных газо-воздушных смесей, со значительным снижением эмиссии продуктов неполного окисления и оксидов азота, загрязняющих атмосферу [1–3]. Наиболее распространенными катализаторами глубокого окисления углеводородов являются катализаторы, содержащие благородные металлы [1–4], проявляющие высокую активность при низких температурах. Катализаторы, содержащие благородные металлы, имеют ряд недостатков [3, 5], например, высокую стоимость, отравление активного металла сернистыми соединениями, спекание активной фазы. В качестве возможных альтернативных катализаторов окисления углеводородов исследуются катализаторы, содержащие активную фазу в виде оксидов переходных металлов: никеля, меди, хрома, кобальта, марганца, нанесенных на термостойкие оксиды: олова, циркония или алюминия [1, 3, 5–9]. В качестве носителя активной фазы часто используется чистый или промотированный оксид алюминия с нанесенными оксидами марганца для получения термически

стабильных катализаторов сжигания углеводородов [6, 10, 11].

Согласно работам [1–3, 12], тепловая устойчивость реакторов и режимы протекания экзотермической реакции определяются конструкцией реакторов и особенностью проведения процесса: неподвижный или кипящий слой катализатора, стационарный режим или реверс-процесс. Но основными факторами, помимо химического состава реакционных газов, определяющими тепловой эффект реакции окисления, являются свойства катализатора и кинетические закономерности протекания реакции. На сегодняшний момент определены закономерности окисления многих индивидуальных веществ и их смесей [1, 3, 13], показано влияние размерного эффекта активного компонента или способа приготовления катализатора на удельную каталитическую активность [1, 3, 4, 6, 10], также рассматривается влияние природы окисляемого вещества на кинетические закономерности окисления [1, 3, 4, 13]. Недостаточно полно рассмотрено влияние количества активного компонента в катализаторе на закономерности глубокого окисления метана и его высших гомологов.

Цель работы – изучить влияние количества Mn (II) в нановолокнистом оксогидрооксиде алюминия – прекурсоре MnO_x-Al_2O_3 катализаторов – на фазовый состав и закономерности реакции глубокого окисления C_1–C_3-алканов.

Материалы и методы исследования

Метод получения нановолокнистого оксогидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [11, 14]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе соли сульфата марганца, с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксогидроксида алюминия изложена в работах [11, 14] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон AlOOH и модифицирования. Для получения нановолокон AlOOH с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной (0,375 мг/л), а содержание ионов Mn (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л.

Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа, согласно [11, 14]. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_α-излучения (λ=1,5418 Å). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ: от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора, U-образный кварцевый реактор с внутренним диаметром $4\cdot10^{-3}$ м, фракция катализатора $(0{,}315–0{,}4)\cdot10^{-3}$ м. Для активации образцы предварительно прокаливали в атмосфере воздуха при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 850 °С с выдержкой при T=850 °С в течение 1 часа [11]. Дозирование и смешение газов проводилось с использованием формирователя газовых потоков «ФГП Хроматэк-Кристалл». Реагенты: метан, этан, пропан (99,9 об. %), воздух марка А (ТУ 6–21–5-82), азот (ГОСТ 9293–74), состав реакционной смеси (углеводород – 0,5 об. %, O_2 – 13,0 об. %, остальное – N_2), время контакта 0,1 с, T=300–800 °С. Окисление природного газа (метан – 92,2 об. %, этан – 3,8 об. %, пропан – 1,9 об. %, остальное – CO_2 и N_2) проводили в проточном реакторе с внутренним диаметром $10\cdot10^{-3}$ м, время контакта 0,4 с, коэффициент избытка кислорода α=1,1.

Анализ исходных газов и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии. Было показано, что в ходе реакции глубокого окисления углеводороды окисляются кислородом до CO_2 и H_2O без образования побочных продуктов окисления. Для анализа использовался газовый хроматограф «Кристалл-5000.1» (Россия) с двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Для разделения газовой смеси применялись следующие хроматографические колонки: 1) насадочная колонка длиной 4 м с сорбентом NaX (60/80 меш) для разделения и определения кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель – Ar); 2) насадочная колонка длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II (60/80 меш) для обнаружения и расчета концентрации двуокиси углерода (газ-носитель – He); 3) капиллярная колонка длиной 50 м HP-PLOT Al_2O_3(KCl) для разделения и определения углеводородов C_1–C_5. Температура термостата колонок 80 °С. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Эффективную константу скорости реакции первого порядка по углеводороду (C_1C_3) рассчитывали для реактора идеального вытеснения по уравнению:

$$K_{эф} = \frac{U}{m}\cdot\ln\frac{1}{1-X}\ \left[\frac{моль}{г\cdot с}\right],$$

где U – мольный поток при н.у. (моль/с), m – навеска катализатора (г), X – степень превращения углеводорода.

Результаты и их обсуждение

Различное содержание ионов Mn (II) в прекурсорах оказывает значительное влияние на фазовый состав полученных катализаторов. Для образцов № 1–3 (таблица), прекурсор которых – гидроксооксид алюминия, не содержащих ионов Mn (II) или содержание марганца было низкое, согласно данным РФА, обнаружена только фаза γ-Al_2O_3. Увеличение содержания ионов Mn (II) до 3,2 мас. % в прекурсоре (образец № 4, таблица) при прокаливании приводит к образованию двух форм оксида алюминия – γ-Al_2O_3 и ι-Al_2O_3, а также алюмомарганцевой шпинели. Образец № 5 (таблица) после термического воздействия содержит шпинель $MnAl_2O_4$ и нестехиометрический по кислороду оксид – σ-Al_2O_3. В случае образца № 6 (таблица) с максимальным содержанием марганца (II), по данным РФА, полученный катализатор состоит из α-Al_2O_3 и оксидов марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4.

Таблица. *Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов, эффективные константы окисления углеводородов при T=450 °C, энергии активации реакции окисления C_1–C_3-углеводородов*

Table. *Phase composition of manganese-containing catalysts, effective constants of hydrocarbon oxidation at T=450 °C, activation energy of C_1–C_3-hydrocarbon oxidation*

№ образца Sample	Содержание Mn^{2+} в прекурсоре, мас. % Mn^{2+} content in precursor wt. %	Фазовый состав Phase compoosition	Метан Methane		Этан Ethane		Пропан Propane	
			$K_{эф}$, 10^6 моль/г·с K_{ef}, 10^6 mole/g·s	E_a, кДж/моль E_a, kJ/mole	$K_{эф}$,10^5 моль/г·с K_{ef}, 10^6 mole/g·s	E_a, кДж/моль E_a, kJ/mole	$K_{эф}$, 10^4 моль/г·с K_{ef}, 10^6 mole/g·s	E_a, кДж/моль E_a, kJ/mole
1	0	γ-Al_2O_3	1,4	129,2	0,56	106,5	0,58	91,0
2	0,9	γ-Al_2O_3	1,9	123,6	3,0	104,1	1,18	90,3
3	1,5	γ-Al_2O_3	11,3	112,9	3,1	103,3	1,33	86,0
4	3,2	γ-Al_2O_3, ι-Al_2O_3, $MnAl_2O_4$	31,5	103,2	19,5	102,5	2,5	81,9
5	5,7	σ-Al_2O_3, $MnAl_2O_4$	66,4	93,6	32,7	90,9	12,9	80,1
6	10,5	α-Al_2O_3, Mn_2O_3, Mn_3O_4	53,2	83,9	41,5	82,5	24,0	79,1

Согласно таблице, для всех марганецсодержащих катализаторов наблюдается рост эффективной константы окисления углеводородов с увеличением молекулярной массы алкана. Согласно работам [1, 3, 15], лимитирующей стадией окисления алканов является отрыв атома водорода по С-Н-связи. Энергии связи водород–углерод составляет для: метана – 411,2, этана – 411,2, пропана – 406,1 (для первичного атома водорода) и 401,9 кДж/моль (для вторичного атома водорода) [15]. Различия в энергиях диссоциации С-Н-связи углеводородов различного строения приводит к тому, что значения эффективных констант окисления отличаются примерно на порядок, при переходе от метана к этану и от этана к пропану. Для метана и пропана значения констант различаются в среднем на 2 порядка для катализатора с малым содержанием марганца (таблица). Увеличение содержания марганца в катализаторах приводит к росту эффективных констант окисления C_2–C_3 углеводородов. Образец с содержанием марганца (II) в прекурсоре 10,5 мас. % при T=450 °С характеризуется максимальными значениями $K_{эф}$ в реакции полного окисления этана и пропана (таблица). При окислении метана также наблюдается рост $K_{эф}$ с увеличением содержания марганца (II) в MnO_x-Al_2O_3 катализаторах. Максимальную каталитическую активность показывает образец с содержанием марганца (II) в прекурсоре – 5,7 мас. % (таблица). Согласно [11], конверсия метана на катализаторе с содержанием 5,7 мас. % марганца (II) была выше, чем для образца с содержанием 10,5 мас. % Mn (II) в прекурсоре катализатора. Это, вероятно, связано с большей дисперсностью активного компонента и с тем, что оксид алюминия находится в виде нестехиометрического по кислороду оксида – σ-Al_2O_3. Из данных [1, 5, 8] видно, что увеличение содержания кислородных вакансий и повышение подвижности кислорода в решетке носителя способствует увеличению активности катализаторов полного окисления метана.

Рассчитанная энергия активации реакции окисления метана снижается с ростом содержания марганца в катализаторах, аналогичная закономерность наблюдается для реакции окисления C_2 и C_3 алканов (таблица). При этом с уменьшением энергии С-Н-связи в ряду метан–этан–пропан увеличивается значение эффективной константы окисления углеводорода и наблюдается снижение энергии активации реакции в ряду метан–этан–пропан (таблица), что характерно для всех катализаторов. Для образцов катализаторов с высоким содержанием марганца (II) (образцы № 5 и 6, таблица) значения энергии активации реакций окисления C_1–C_3 углеводородов отличаются незначительно, особенно для катализатора, содержащего 10,5 мас. % Mn (II) в прекурсоре (таблица, образец № 6). В этом случае превалирующее влияние оказывают диффузионные ограничения реакции, отмеченные в работах [1, 3, 15, 16].

В работе [10] обсуждалось, что высокотемпературные катализаторы MnO_x/Al_2O_3 по ряду показателей не уступают катализаторам на основе благородных металлов. Рассчитанные в работе [4] эффективные константы скорости окисления метана на катализаторе 0,8 % Pt/Al_2O_3 при близких условиях (0,5 об. % CH_4 в воздухе) при T=420 °С составили: $3{,}14\cdot10^{-4}$ моль/г·с (при среднем размере частиц нанесенной Pt 1,3 нм) и $3{,}6\cdot10^{-5}$ моль/г·с (при размере частиц Pt 3 нм). Для катализаторов с содержанием марганца в прекурсорах 10,5 и 5,7 мас. % эффек-

тивные константы скорости окисления метана при T=420 °С составили: $3{,}65\cdot10^{-5}$ и $4{,}1\cdot10^{-5}$ моль/г·с, соответственно. Эти значения соответствуют или даже выше активности катализатора 0,8 % Pt/Al_2O_3 (с размером Pt около 3 нм и более), но примерно на порядок ниже активности катализатора (с размерами частиц платины 1,3 нм). С практической применимости, особенно для экзотермических высокотемпературных процессов сжигания углеводородов, изначально высокоактивные платиновые катализаторы с высокодисперсной платиной могут снижать свою активность, как описано в работах [5, 16]. Характеристическая температура Хюттига, выше которой наблюдается поверхностная подвижность атомов в нанесенном металле, соответствует 0,3 $T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления металла по абсолютной шкале), соответственно, для нанесенной Pt температура Хюттига составляет ~340 °С [16], то есть при длительной эксплуатации катализатора выше этой температуры в окислительно-восстановительной среде будет происходить ассоциация наноразмерных частиц платины со снижением активности до уровня катализаторов с размерами частиц платины 3 нм и больше.

При каталитическом окислении природного газа (смеси углеводородов $C–C_3$) с коэффициентом избытка кислорода α=1,1 (α=1,0 соответствует стехиометрии для реакции глубокого окисления) на катализаторах № 5 и 6 (таблица) заметное окисление пропана начинается при температуре 250, этана 350–400, а метана 500 °С (рисунок).

Из рисунка видно, что конверсия этана и пропана в случае катализатора с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) при одной и той же температуре выше, чем для катализатора № 5 (таблица). В случае окисления метана наблюдается другая зависимость – во всем интервале температур от 350 до 600 °С конверсия метана на катализаторе 5,7 мас. % Mn (II) выше, чем на образце с содержанием марганца 10,5 мас. % (рисунок, кривые 5 и 6). При температуре реактора 600 °С конверсия метана для катализатора 5,7 мас. % Mn (II) составила 88,1 %, а для 10,5 мас. % Mn (II) – 69,3 % (рисунок, кривые 5 и 6). Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу от изотермического режима протекания реакции к почти адиабатическому (автотермический) – режиму каталитического горения [1, 3], т. е. при окислении реальных природных газов переход в автотермический режим у обоих катализаторов происходит при одинаковой температуре, соответственно, эти катализаторы могут эффективно использоваться как катализаторы для тепловых конвекторов.

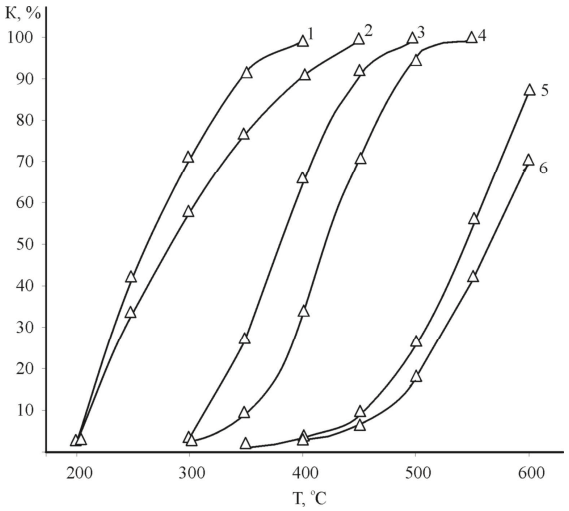


Рисунок. *Зависимость конверсии углеводородов (1, 2 – пропан; 3, 4 – этан; 5, 6 – метан) от температуры (катализаторы: 5,7 мас. % Mn (II) – 2, 4, 5; 10,5 мас. % Mn (II) – 1, 3, 6)*

Figure. *Dependence of hydrocarbon conversion (1, 2 – propane; 3, 4 – ethane; 5, 6 – methane) on temperature (catalysts: 5,7 wt. % Mn (II) – 2, 4, 5; 10,5 wt. % Mn (II) – 1, 3, 6)*

Заключение

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, в качестве катализатора глубокого оксиления углеводородов более перспективен катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) в прекурсоре, несмотря на то, что скорость окисления метана на нем ниже, чем на катализаторе с содержанием Mn (II) 5,7 мас. %. В отличие от катализатора с содержанием Mn (II) 5,7 мас. %, где оксид алюминия находится в метастабильной форме (σ-Al_2O_3), катализатор с содержанием 10,5 мас. % марганца (II) содержит в своей структуре термодинамически и термически стабильную фазу α-Al_2O_3, что немаловажно при проведении высокотемпературного процесса – каталитического сжигания углеводородов [1, 3, 10, 16].

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Утилизация тепла реакции в процессе окисления метана из вентиляционных газов угольных шахт / Н.А. Чумакова, О.П. Кленов, Д.А. Степанов и др. // Катализ в промышленности. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 45–50.
3. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
4. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the Paraffin / A.M. Gololobov, I.E. Bekk, G.O. Bragina, V.I. Zaikovskii, A.B. Ayupov, N.S. Telegina, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakhev // Kinetics and Catalysis. – 2009. – V. 50. – № 6. – P. 830–836.
5. NiO and ZrO_2-based catalysts in the reaction of complete methane oxidation / T.P. Otroshchenko, A.O. Turakulova, V.A. Voblikova et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 11. – P. 1804–1808.
6. Kantserova M.R., Orlik S.N. Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation // Kinetics and catalysis. – 2007. – V. 48. – № 3. – P. 414–429.

7. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons / S.I. Galanov, I.N. Mutas, L.N. Kurina, V.N. Popov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75. – № 10. – P. 1643–1645.
8. $MnOx/ZrO_2$ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane / D. Dobber, D. Kiebling, W. Schmitz et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – V. 52. – P. 135–143.
9. Synthesis of Nickel-Copper-Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition / E.N. Vinogradova, V.N. Dulnev, V.N Efremov., E.Z. Golosman // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – V. 83. – № 1. – P. 84–91.
10. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al_2O_3 для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.
11. Нановолокнистые оксогидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II), – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 88–93.
12. Матрос Ю.Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. – Новосибирск: Наука, 1987. – 227 с.
13. Nowicki B., Hetper J., Wietrzynska-Lalak Z. Thermostable manganese catalysts for deep oxidation of organic compounds in industrial waste gases // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 75. – № 2. – P. 323–333.
14. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
15. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. ? 640 с.
16. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М: Мир, 1984. – 520 с.

UDC 541.128: 542.943: 54.057

THE INFLUENCE OF MANGANESE AMOUNT IN ALUMINUM OXYHYDROXIDE – PRECURSOR OF MnO_x-Al_2O_3 CATALYSTS – ON CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION OF C_1–C_3 OF HYDROCARBONS

Sergey I. Galanov,
Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Olga I. Sidorova,
Cand. Sc., Tomsk State University, 36, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: sidorova@xf.tsu.ru

Elena N. Gryaznova,
Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: t_elena@mail2000.ru

Lyudmila N. Shiyan,
Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: lshiyan@rambler.ru

The study of influence of manganese (II) amount in a precursor of MnO_x/Al_2O_3 catalysts for hydrocarbon deep oxidation is perspective for technologies of catalysts.

The main aim of the study *is to investigate the influence of Mn (II) amount in nanofibrous aluminum oxyhydroxide – a precursor of MnO_x/Al_2O_3 catalysts – on phase structure and regularities in deep oxidation of C_1–C_3-alkanes.*

The methods used in the study: *chromatography, X-ray analysis.*

The results: *The authors have synthesized nanofibrous aluminum oxyhydroxide (AlOOH), modified with different amounts of manganese ions (II), which is the precursor for methane deep oxidation catalysts. It was shown that the modified catalyst as full aluminum oxyhydroxide can work only in preliminary thermal activation at 850 °C. The paper demonstrates that the catalysts with 10,5 mas. % Mn (II) is more perspective as the catalyst of hydrocarbon deep oxidation in spite of the fact that methane oxidation speed on it is lower, than on the catalyst with 5,7 mas. % Mn (II). In comparison with the catalyst with 5,7 mas. % Mn (II) where aluminum oxide is in metastable form (σ-Al_2O_3) the catalyst with 10,5 mas. % Mn (II) contains in the structure thermodynamically and thermally stable phase α-Al_2O_3, that allows this catalyst to work over the entire temperature range of C_1–C_3 hydrocarbon oxidation.*

Key words:
Manganese-containing catalysts, nanofibres of aluminum oxyhydroxide, deep oxidation of hydrocarbons.

The research was carried out on subject 7.1326.2014.

REFERENCES

1. Krylov O.V. *Geterogenny katalia* [Heterogeneous catalysis]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004. 679 p.
2. Chumakova N.A., Klenov O.P., Stepanov D.A. Utilizastiya tepla reactsii v protsesse okisleniya metana iz ventilyatsionnykh gazov ugolnykh shaht [Heat utilization in methane oxidation from ventilation gases of coal mines]. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*, 2004, pp. 45–50.
3. Alkhazov T.G., Margolis L.Ya. *Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshchestv* [Deep catalytic oxidation of organic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 192 p.
4. Gololobov A.M., Bekk I.E., Bragina G.O., Zaikovskii V.I., Ayupov A.B., Telegina N.S., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. Platinum Nanoparticle Size Effect on Specific Catalytic Activity in n-Alkane Deep Oxidation: Dependence on the Chain Length of the Paraffin. *Kinetics and Catalysis*, 2009, vol. 50, no. 6, pp. 830–836.
5. Otroshchenko T.P., Turakulova A.O., Voblikova V.A. NiO and ZrO_2 based catalysts in the reaction of complete methane oxidation. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 11, pp. 1804?1808.
6. Kantserova M.R., Orlik S.N. Effect of a structure-size factor on the catalytic properties of complex oxide compositions in the reaction of deep methane oxidation. *Kinetics and catalysis*, 2007, vol. 48, no. 3, pp. 414–429.
7. Galanov S.I., Mutas I.N., Kurina L.N., Popov V.N. Tin-containing Systems as Catalysts for Deep Oxidation of Hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 10, pp. 1643–1645.
8. Dobber D., Kiebling D., Schmitz W. $MnOx/ZrO_2$ catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, vol. 52, pp. 135–143.
9. Vinogradova E.N., Dulnev V.N., Efremov V.N., Golosman E.Z. Synthesis of Nickel-Copper-Cobalt Catalysts for Deep Oxidation of Methane and Optimization of Their Composition. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 1, pp. 84–91.
10. Tsyrulnikov P.G. Effekt termoaktivatsii v kataliticheskikh sistemakh MnO_x/Al_2O_3 dlya protsessov glubokogo okisleniya uglevodorodov [Thermal activation effect in catalytic systems MnO_x/Al_2O_3 for hydrocarbon deep oxidation]. *Rossiysky khimichesky zhurnal –Russian Journal of General Chemistry*, 2007, vol. 51, no. 4, pp. 133–139.
11. Galanov S.I., Sidorova O.I., Gryaznova E.N., Shiyan L.N. Nanovoloknistye oksogidroksidy alyuminiya, modifitsirovannye ionami margantsa (II), – prekursory marganetssoderzhashchikh katalizatorov glubokogo okisleniya metana [Nanofibrous aluminum oxyhydroxide modified with manganese ions (II) – precursors of manganese-containing catalysts of methane deep oxidation]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 324, no. 3, pp. 88–93.
12. Matros Yu.Sh. *Kataliticheskie protsessy v nestatsionarnykh usloviyakh* [Catalytic processes in unsteady conditions]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. 227 p.
13. Nowicki B., Hetper J., Wietrzynska-Lalak Z. Thermostable manganese catalysts for deep oxidation of organic compounds in industrial waste gases. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2002, vol. 75, no. 2, pp. 323–333.
14. Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. Vliyaniye protsessa modifitsirovaniya na svoystva nanovolokon oksigidroksida alyuminiya [Modification influence on AlOOH nanofiber properties]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 3, pp. 389–395.
15. Arutyunov V.S. *Okislitelnaya konversiya prirodnogo gaza* [Oxidative conversion of natural gas]. Moscow, Krasand Publ., 2011. 640 p.
16. Setterfild Ch. *Prakticheskiy kurs geterogennogo kataliza* [Practical course of heterogeneous catalysis]. Moscow, Mir Publ., 1984, 520 p.

Редактирование *А.С. Глазырин*

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*

Перевод на англ. язык и корректура *С.В. Жаркова*

Подписано к печати хх.хх.2014. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 18,15. Уч.-изд. л. 16,41.
Заказ ххх-14. Тираж 500 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822) 563-291, www.tpu.ru, izv@tpu.ru