TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2018

21 – 24 мая 2018 года, г. Томск

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА НОВЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XIX Международной научно-практической конференции
имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

21–24 мая 2018 г.

Томск 2018

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Х46 **Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (г. Томск, 21–24 мая 2018 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 609 с.

ISBN 978-5-4387-0815-5

В сборнике представлены материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В докладах обсуждаются проблемы химических исследований и современных материалов. Большое внимание уделено исследованиям в области подготовки и переработки углеводородного сырья, синтезу специальных органических соединений и их применению в окружающем мире. Значительная часть докладов посвящена экологическим изысканиям молодых ученых при исследовании промышленных и урбанистических объектов. Описаны различные математические подходы для моделирования процессов и аппаратов химической технологии.

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-33-10007.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет конференции:
634050, Томск, пр. Ленина, 43а, ТПУ, ауд. 136,
ОХИ ИШПР ТПУ
Тел. +7-913-809-91-17
e-mail: orgcomHHT@tpu.ru
hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0815-5
© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ 27

New Generation Chromophores and Fluorophores for Photodynamic Therapy and Other Bio-Medical Applications 27
E. Benassi

New approaches to large scale monitoring of various biologically active organic compounds using bare and modified electrodes based on non-traditional electrode materials 28
Jiri Barek

Active pharmaceutical substances – possibilities and expectations 30
B. Kratochvíl

Vibrational spectroscopy – from macro- to nano-world 30
Pavel Matějka, Martin Král, Alžběta Kokaislová, Marcela Dendisová, Marie Švecová, Adéla Jeništová, Jiří Janoušek

Design of robust Ni-based catalysts and the application of an intensified process for CO_2 dry reforming of methane to Syngas 31
Zheng Jiang, Anatoliy Vorobev

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 33

Направления исследований фундаментальных свойств нанопорошков металлов. Проблемы подготовки кадров высшей квалификации по наноматериалам 33
А.П. Ильин

Повышение запасенной энергии в микро- и нанопорошках металлов облучением СВЧ 34
А.В. Мостовщиков

Влияние нормы природного цеолита на процесс сорбции катионов серебра (I) и индия (III) 35
А.А. Агатаева, Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков, Р.А. Кайынбаева, К.Е. Ермекова

Влияние окисления наноалмазов на транспортные свойства композитов на их основе 36
Д.В. Алексеев

Разработка стекол с высоким содержание оксидов РЗЭ с комплексом специальных оптических свойств 37
Р.О. Алексеев, В.И. Савинков

Получение сорбента на основе кремнезема, модифицированного полибреном и ферроном для концентрирования цветных и тяжелых металлов 39
Р.В. Алоферено

Роль обесцвечивателей в производстве стекла, синтезированного на основе некондиционного сырья 40
И.И. Альбаева, Р.Ф. Хажиахметова

Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония из водных нитратных растворов с добавлением органического компонента 41
Е.С. Алюков, И.Ю. Новоселов

Изучение марганец-замещенных ферритов лантана-стронция в качестве электродных материалов топливных элементов 42
Е.А. Антипинская, Б.В. Политов

Разработка технологии гранулированного пеностекла 43
В.Т. Бадретдинова, Т.А. Серых

Получение керамики на основе Si_3N_4 методом искрового плазменного спекания 44
И.А. Бардовский, А.О. Абрамов

Исследование возможности нанесения медных порошков на сталь 12Х18Н10Т и фторопласт-4 46
А.А. Барышников, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников

Синтез керамических и стеклокерамических матриц, содержащих цезий, предназначенных для активных зон источников ионизирующего излучения 47
А.А. Белов, О.О. Шичалин, Е.Б. Модин, В.О. Главинская, А.Д. Номеровский

Исследование золы-уноса Северской ТЭЦ 48
Е.О. Белякова, Д.Е. Перемитина

Получение керамических материалов триботехнического назначения на основе нитрида кремния 49
И.О. Беляченков

Новый способ получения биметаллических Pd–M (M–Sn, Ga) наночастиц 50
И.С. Бондарчук

Влияние состава и реологических свойств шликера на качество отлитой ленты и спеченную керамику 52
О.В. Бородич

Свойства цемента с гидроалюминатной добавкой 53
Н.В. Бранькова

Получение и термические свойства молибденофосфатных стёкол 54
А.В. Васильева, С.В. Першина

Расчёт теплопередачи в графитовом реакторе 55
Н.В. Виноградов

Установление области стеклообразования в системе WO_3–SiO_2–P_2O_5 57
Р.Р. Галиев, С.В. Першина

Исследование физико-механических свойств газоблоков с диатомитами 58
Г.Р. Гарибян, С.В. Мазманян, Г.Б. Папян

Разработка составов бетонной смеси для 3D печати 59
В.В. Гетманская, О.О. Ивахив

Влияние технологических параметров на синтез оксинитрида алюминия 60
Е.Д. Гришаева

О влиянии энергетики процесса плазмодинамического синтеза в системе «железо-кислород» 62
М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман

Исследование процесса кристаллизации порообразователя для создания керамики с проницаемой пористостью 63
Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, К.С. Камышная

Синтез, характеризация и цитотоксическая активность комплексов Cu (II) с производными енаминдиона 65
Ю.А. Еремина

Исследование шлаковых отходов Северской ТЭЦ 66
М.К. Жетписбаева, Д.С. Трушина

Изучение влияния условий искрового плазменного спекания на структуру и свойства керамики на основе оксинитрида алюминия 67
Д.А. Забелин, А.С. Чайникова, Н.Е. Щеголева

Коррозионное поведение никеля при осаждении иммерсионных покрытий 68
М.Г. Захарова

Исследование прочности и долговечности безобжиговых высококремнеземистых материалов 70
Н.С. Захарова

Формирование нанопроводов оксида цинка на подложках с развитой поверхностью для газочувствительных слоёв 71
А.А. Иванова, А.А. Бобков

Синтез, строение и изучение свойств комплексов переходных металлов с производными тетразола 72
А.Д. Иванова

Использование техногенных материалов в производстве сульфоалюминатного клинкера 73
М.А. Ивашина

Золь-гель синтез и свойства материалов на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO 74
Е.А. Изосимова, Е.С. Лютова

Определение физико-механических свойств карбамида 75
С.Д. Исмоилов

Электрокинетические свойства биметаллических наночастиц с различным соотношением металлов 77
С.О. Казанцев, А.Н. Фоменко, А.Н. Кондранова

Влияние высокочастотного электромагнитного излучения на пеностекло с покрытием 78
М.Р. Каймонов, К.В. Дорожкин

Получение упрочненной пористой керамики с проницаемыми порами 79
К.С. Камышная

Комплексы металлов и органические макроциклические кавитанды кукурбитурилы 80
И.Е. Кармадонова, И.В. Андриенко, Е.А. Коваленко

Разработка перспективных материалов для использования в химических циклах 81
Т.М. Карнаухов

Синтез алюмината Ba–Ca методом непрерывного осаждения 82
А.В. Килин, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев

Определение сорбционных свойств различных минералов при извлечении ими из водных сред ионов тяжёлых металлов 83
В.Ю. Кондратьев, С.О. Казанцев, И.В. Мартемьянова

Влияние суспензий нанодисперсного оксида алюминия на свойства портландцемента 85
Н.А. Корнеева

Синтез гидроксиапатита кальция методом гомогенного осаждения в присутствие пектина 86
А.С. Крамаренко, Л.А. Леонова

Алюмосиликатные микросферы летучих зол – прекурсоры микроисточников радиоактивного излучения для ядерной медицины 87
Е.А. Кутихина

Состав металлизационной пасты для металлизации фарфора 89
А.С. Кутищев

Получение композитных порошков ZrO_2/ОУНТ и ZrO_2/нановолокна Al_2O_3 90
А.А. Леонов

Повышение термической стабильности катализаторов Me/C (Me – Ru, Pd, Pt) в окислительной и восстановительной среде 92
А.А. Лупанова, А.Д. Симонова, В.А. Борисов, К.Н. Иост, В.Л. Темерев

Огнезащитные силикатные составы для дерева 93
Е.М. Мальцева, К.А. Шаркевич

Исследование наноструктурных сорбционных материалов для очистки воды от микробиологических загрязнений 94
И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, Д.В. Мартемьянов

Расчет и анализ кривых плавкости силикатных материалов 95
Е.А. Маслов, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов

Процессы очистки воды, содержащей растворенные гуминовые вещества, соединения кремния и ионы железа в блочно-модульных станциях с производительностью до 2 400 м^3 в сутки 97
А.П. Матвеев

Исследование получения силикатов бария, используя гидросиликагель, выделенный из серпентинов 98
С.А. Меликян

Изучение условий протонирования слоистого ниобата калия, аттестация термических и электрических свойств.....99
А.М. Минеев

Влияние ванадия на электрокаталитическое поведение многокомпонентных сплавов $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ и $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x} + Zr_7Ni_{10}$ в реакции выделения водорода.....100
А.А. Миронова, А.Р. Рангулова, М.В. Ерженков

Получение карбида кремния с высокими физико-механическими свойствами с применением методов механической активации и искрового плазменного спекания 102
С.Ю. Модин, Н.А. Попова, Ю.Е. Лебедева, О.Ю. Сорокин, Д.О. Лемешев

Разработка технологии сухой газобетонной смеси 103
Т.Р. Мустаев

Плазмодинамический синтез в системе Si–C–N–O.....104
А.Р. Насырбаев, С.О. Погорелова

Локальная кристаллизация литиевониобиевосиликатного стекла фемтосекундным лазерным излучением 105
А.С. Наумов, В.И. Савинков, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, Д.М. Шевякина

Влияние способа получения порошка нитрида алюминия на его структурно-физические и технологические свойства.....107
Е.С. Нерушкина, Н.Е. Гришко, А.А. Денисова

Зажигание гелеобразного топлива в условиях локального нагрева источником ограниченного теплосодержания 108
А.Г. Нигай, Д.О. Глушков

Влияние состава шихты на свойства высокотемпературной керамики.....110
А.С. Орехов, А.А. Дитц

Защита от коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащей среде марганец и молибденсодержащими конверсионными покрытиями 111
М.А. Осипенко, Д.С. Харитонов, И.В. Макарова

Поиск оптимальных условия синтеза наноразмерных порошков $CoFe_2O_4$ методом анионообменного осаждения 113
А.Ю. Павликов, Т.В. Трофимова, Д.В. Карпов, С.В. Сайкова

Возможности использования золы уноса ТЭЦ в технологии алюмосиликатной керамики для нефтедобывающей отрасли.....114
Н.В. Пащенко, А.Д. Мусихин, Т.А. Мусихина

Влияние природы водоредуцирующих добавок на свойства шлакосодержащих цементов.....115
С.Е. Перепелицына, И.В. Корчунов

Определение оптимального режима нагрева шихты при СВ-синтезе интерметаллидной матрицы на основе системы Zr–Al для дисперсионного ядерного топлива.....116
А.А. Пермикин, М.Д. Юрченко

Влияние энергии плазменной струи на продукт плазмодинамического синтеза системы Ti–B.....117
С.О. Погорелова, А.Р. Насырбаев

Синтез и каталитические свойства систем CeO_2–ZrO_2–Me_2O_3, где Me – Sm, Bi, Gd, Nd, в реакции окисления монооксида углерода 119
Е.С. Подъельникова

Получение металлического композиционного материала Mo–Cu искровым плазменным методом.....120
Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова

Сравнительные исследования эффективности обезжелезивания и деманганации подземных вод в процессе использования известных каталитических материалов 121
А.Д. Пыкина, С.О. Казанцев, И.В. Мартемьянова

Исследование механических свойств кристаллического и аморфно-кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава после электролитического насыщения водородом 123
Д.В. Пьянков, А.А. Калашникова

Применение перлитовых микросфер в тампонажных растворах 124
Е.А. Резвая, С.К. Пандей

Влияние катодного смещения от стационарного потенциала поверхности на шероховатость покрытия в электролите химического никелирования 125
И.А. Рогова

Подбор состава для безвисмутовой керамики на основе оксида цинка 126
О.И. Родимов, М.М. Киселев, Е.С. Сетракова

Получение SiC-композита со спекающей добавкой на основе элементоксанового олигомера, армированного многослойными углеродными нанотрубками 128
А.А. Рюмина, Н.С. Кривцова, Г.И. Щербакова, П.П. Файков

Формирование неметаллических неорганических наноструктурных радиопоглощающих покрытий на сплавах алюминия и титана в микроплазменном режиме 129
А.Е. Рябиков, А.И. Мамаев, А.К. Чубенко, Т.А. Баранова

Низкотемпературное окисление монооксида углерода на катализаторе Au/MeOx и Au/CuO/MeOx, где Me – Al, Sn 131
О.С. Рябова, А.Ф. Семенов

Определение параметров флотации углеродного сырья с использованием углеводородных соединений 132
М.Н. Салимжанова, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Газоблоки на основе механоактивированных цементов 133
А.А. Саргсян, С.В. Мазманян, Г.Б. Папян

Электроосаждение титана из расплава электролита под действием импульсного тока 134
С. Сейтказы, С.А. Тюрпеко, М.А. Шипейкина, Е.Ю. Коновалова

Катализаторы $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ для конверсии CO 136
А.Ф. Семенов, О.С. Рябова

Технология и свойства пористого гранулированного стеклокристаллического материала из высокодисперсного кремнеземистого сырья 137
А.П. Семке, А.О. Мисковец

Получение новых железосодержащих препаратов для ветеринарии 138
К.В. Скирдин, В.А. Оробец, Е.А. Соколова, Э.В. Горчаков

Фотолюминесцентные комплексы Cd (II) и Zn (II) с производными триазола 139
К.С. Смирнова

Изучение процесса регенерации сернокислых травильных растворов с помощью щавелевой кислоты 141
А.О. Соломонова, А.С. Пашко

Определение содержания свободного кальция ускоренным методом 142
З.В. Сотволдиев

Электроразрядная технология очистки природных вод, содержащих органические вещества 143
Д.В. Струговцов

Использование железосодержащих осадков станций обезжелезивания воды для получения водоочистных сорбционных материалов 144
Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, И.В. Мартемьянова

Расчет реактора для непрерывной технологии синтеза активных веществ для металлопористых термоэлектронных катодов 146
Д.С. Тасмасыс, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев

Получение алюминиевых порошков в среде аргона и гелия 147
М.Н. Титов

Композиты на основе полилактида-кальциевых фосфатов для 3д-печати 148
Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

Разработка самонивелирующейся строительной смеси на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего 150
А.В. Урбанов, Е.А. Дмитриева

Исследование влияния термической обработки на структурный и химический состав побочных продуктов процесса обогащения серпентинитовой руды 151
И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Влияние функциональных добавок на свойства строительного гипса 152
Н.Д. Федотова

Влияние концентрации добавки бора на спекание и свойства керамики на основе карбида кремния полученной методом искрового плазменного спекания 153
А.В. Феоктистов, Н.А. Попова

Свойства сульфоалюминатного цемента с добавкой доменного гранулированного шлака 155
М.С. Фурутин

Синтез и свойства обменных форм цеолита типа Y 156
Д.К. Хасанов

Исследование влияния газовой среды на материал, полученный с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя 157
А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков

Исследование состава плазмообразующего газа в микроплазменном реакторе 158
А.А. Цхе

Особенности фазового состава продуктов сгорания нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала 159
А.О. Чудинова

Распределение температурных полей при горении интерметаллидных шихт в режиме СВС 160
С.С. Чурсин

Синтез пигментов на основе продуктов фтораммонийной обработки циркона 162
Ш.М. Шарафеев

Биокерамика композитного ZrO_2/ГАП состава синтезированная реакционным искровым плазменным спеканием 163
О.О. Шичалин, А.А. Белов, А.Д. Номеровский, В.О. Главинская

Фотокаталитическая активность гетероструктур на основе оксида цинка 164
О.И. Юхновец

Коррозионное поведение сплава АД31 в присутствии перманганата калия 165
В.И. Янушевский, М.А. Осипенко, Д.С. Харитонов, И.В. Макарова

СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ 167

Люминесцентные комплексы меди (I) и серебра (I): новые оригинальные структуры и функциональные свойства 167
А.В. Артемьев

Широкий спектр противовирусной активности производных каркасных монотерпенов 168
О.И. Яровая

Синтез тимин содержащие мономера ПНК на основе глицина 169
А.С. Абдельбаки, И.А. Прохоров, В.И. Щвец, Ю.Г. Кириллова

Термодеструкция моносахаридов в присутствии ароматических аминов 170
Г.М. Абдуллина

Получение биоразлагаемых авиационных масел на основе растительного сырья 172
И.Р. Амирханов, Е.С. Калеева

Синтез и исследование координационных соединений бис(3,4,5-триметилпиразол-1-ил)алканов 173
Г.А. Аносова, А.А. Шалимов, А.С. Потапов, А.И. Хлебников

Образование газогидратов – одно из свойств нефтей при транспорте по трубопроводу в зоне Арктики 174
А.Г. Антонов

Синтез новых гетероциклических систем с использованием циклических иодониевых солей 176
Д.М. Бейсенов

Получение и доказательство строения N-алкилзамещенных нитрозопиразолов с альфа-нафтильным заместителем 177
П.С. Бобров, А.В. Любяшкин

Олигомеризация амиленов на микро- и микро-мезопористом цеолите Beta 178
С.В. Бубеннов, Д.В. Серебренников

Получение оксазолина 180
И.В. Букова

Получение окислительных реагентов на основе 2-иодбензолсульфокислоты 181
И.А. Бычкова, И.А. Миронова

N-модификация 5-[(дифенилфосфорил)метил]-1,2,4-триазол-3-тионов обладающих потенциальной нейротропной активностью 182
А.А. Валиева, И.А. Крутов, Д.О. Никитин, А.В. Плотникова

Амбивалентность иодониевых солей на основе 2-иодфенилбензимидазола: структурные особенности 183
Ю.А. Власенко

Деполимеризация отходов полиэтилентерефталата с последующей возможностью синтеза новых сополимеров, как перспективный метод рециклинга твердых отходов 185
М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин

Разделение четырехкомпонентных смесей с использованием комплексов различного функционального действия 186
И.С. Гаганов, М.Е. Пешехонцева

Применение адамантилзамещенных комплексов PEPPSI-типа в катализе арилирования тиофенов 187
М.С. Денисов, В.А. Глушков

Синтез изо-салирепозида 188
И.А. Дорошенко, М.О. Нагорная

Получение 4-гидрокси-6-трифторметил-2-(3,4-диметоксифенил)-1Н-индола 190
А.В. Дробков, Д.Р. Алексанян, О.Н. Русина

Синтез ранее неизвестных производных ряда пиразола с алкоксиметильными и арильными заместителями 191
В.В. Ефимов, Е.В. Неупокоева, Е.Е. Демченко

Исследование процесса селективного превращения глицерина в молочную кислоту 192
С.А. Завражнов, С.Ю. Злобин, А.Л. Есипович

Основание Трёгера как единственный источник хиральности в новом саленовом катализаторе для нуклеофильного раскрытия окиси пропилена 193
В.П. Игашева, Д.А. Ленев

Изомеризация н-гептана в присутствии циклогексана и бензола на платиновых цеолитсодержащих катализаторах 194
И.М. Калашников, Е.А. Белопухов, М.Д. Смоликов

Синтез солей диизотиурония и получение дитиоэфиров 196
А.А. Капустин

Разработка общих синтетических подходов к новым реагентам поливалентного иода на основе ди- и полииодаренов 197
И.А. Карташов, И.А. Миронова

Оценка возможности разделения смеси ацетон-толуол-бутанол-бутилацетат на основе анализа структуры фазовой диаграммы при различных давлениях 198
И.С. Касьян

Разработка методов синтеза мультитопных лигандов производных имидазола 200
М.А. Ключенко

Изучение взаимодействия 4-хлор-7-бром-2,1,3-бензоксадиазола с азолами 201
К.В. Костин

Введение фармакофорных фрагментов в биологически активные фосфорилуксусные кислоты 202
И.А. Крутов, А.А. Валиева, С.С. Корнилов, Д.О. Никитин, А.В. Плотникова

Региоселективный метод азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии $Zn(OAc)_2$ в воде 203
А.К. Куанышева, М.А. Морозова

Особенности ионно-координационной полимеризации пропилена в среде углеводородного растворителя в присутствии катализаторов Циглера-Натта 204
А.А. Кугаевский

Получение мочевин с антипириновым фрагментом 205
А.В. Леппа

Эффективный синтез нового тетрациклического соединения на основе гликолурила 206
А.В. Леппа

Синтетические пути повышения эффективности БАВ 207
А.Е. Малмакова, П. Даулетбай, О. Ахметсадык, С. Танабаева, П. Бұрханова, А. Дулатбаев

Высокотемпературный синтез ди(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана 209
Р.Д. Марченко

Синтез и исследование свойств окислительных реагентов на основе 2-иодбензолсульфокислоты 210
И.А. Миронова

Исследование свойств нефтеполимерных смол с азотсодержащей группой 211
Л.А. Михеева, С.И. Гамзатова

Синтез нового 2–OAc галактозил-акцептора и его применение в получении сиалил-(α2-3)-галактозного блока 213
М.О. Нагорная, Л.О. Кононов

Разработка путей синтеза фенольных гликозидов салициловых кислот 214
Д.С. Назарова

Термодинамическая оценка целесообразности предварительного подогрева исходной смеси в процессе ректификации 215
Д.В. Непронов, О.И. Сычева

Электрохимическое восстановление, анион-радикалы и термические свойства 2-{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9Н-тиоксантен-9-она, 2-{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9Н-тиоксантен-9-она и их сульфоновых производных 217
Д.С. Одинцов

Исследование и идентификация метилпроизводных гликолурилов ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией 218
С.Ю. Паньшина, В.Р. Кущербаева

Супрамолекулярные гидрогели на основе серосодержащих аминокислот L-цистеин, N-ацетил-L-цистеин и нитрита серебра 219
Т.В. Перевозова, С.Д. Хижняк

Синтез N,N-диметилпроизводных аминопиридинов 221
М.И. Потапова

Новые реакции бетулина с производными мочевины 222
П.В. Прасолов

Синтез гамма-пиридилзамещенных пара-нитрозофенолов с бутоксикарбонильными заместителями 223
А.Д. Раджабов, А.А. Кукушкин, Е.В. Роот

Разработка методики тестирования биологически активных соединений на модели пекарских дрожжей 224
К.М. Райымкулова

Синтез и исследование каталитической активности арен-рутениевых комплексов 226
И.Д. Рыгин, В.В. Матвеевская, А.С. Потапов

Комплексы пиперидинфосфонатов с ионами биогенных металлов 227
И. Сагатбекова, Н. Кыстаубаева, Р. Рахматулина, Т. Жаркынбек, П. Даулетбай, А. Малмакова

Использование бензила в синтезе производных бензгидрилмочевин 228
Ч.М. Салчак, В.Ю. Куксёнок

Синтез и исследование физико-химических свойств пиридилкамфоросульфонатов 229
А.Н. Санжиев

Синтез новых производных пиперидина 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового ряда 230
Э. Саутпаева, Г. Далжанова, А.Е. Малмакова

Моделирование фазового равновесия в системе вода – пропионовая кислота с разделяющими агентами 232
А.А. Сотников

Вариантность расчета материального баланса в схемах с предварительным расслаиванием разделяемой смеси 233
В.В. Спирякова

Сравнение химического состава листьев и коры тополя черного и осины обыкновенной методом ГХ-МС 235
А.А. Степанова, М.Л. Белянин

Оценка эффективности процесса смачивания поверхности TiO_2 жирной пентафталевой смолой в присутствии поверхностно-активных веществ 236
А.Г. Тараканов

Синтез 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты 237
В.И. Тропин, Р.Д. Марченко

Исследование реакционной способности гликозида гелицина в реакции образования 4,6-ацеталей 238
К.М. Файсканова

Подбор экстрактивного агента с помощью термодинамического критерия $\Delta(\Delta g^E)$ 239
С.Б. Фролов

Биосинтез и анализ пигмента *Pseudomonas aeruginosa* пиоцианина 241
Е.А. Хан

Взаимодействие фторированных алкилиодидов с силиленолятами кетонов в условиях фоторедокс-катализа 242
Г.Н. Чернов

Изучение реакции гидрирования дифенила на металлических катализаторах 244
М.М. Чернова, П.П. Минаев

Получение простых эфиров из спиртов фракции C_6–C_9 245
И.Д. Чужайкин, В.О. Кудюрова, И.А. Кораблев

Новые функционализированные кремнийорганические соединения на основе октавинилсилсесквиоксана 246
Е.А. Шаршина, Е.И. Карпова, М.В. Тутов

Синтез галогензамещенных ароматических триазенов и их использование в органической химии 247
А.В. Швыркова, Н.В. Жукова

Электрофильное замещение в ароматических триазенах 249
А.С. Швыркова[1], Н.В. Жукова[2]

Исследование влияния компонентного состава дизельного топлива на эффективность депрессорно-диспергирующий присадки 250
А.А. Шмакова

Модифицированные кубы дистилляции метиловых эфиров жирных кислот – новые стабилизаторы полимерных композиций 251
С.А. Юдаев, М.Ю. Жила, М.С. Воронов, П.И. Шпакова, А.А. Гладышева

Влияние солевого фона на процесс извлечения ионов Co^{2+} сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты 252
С.Б. Ярусова, Н.В. Макаренко, К.И. Илюшина

Синтез 3,4-конденсированных тиенокумаринов и изучение их спектральных свойств 253
А.И. Яхутина, И.О. Акчурин, А.Ю. Бочков, В.Ф. Травень

Разработка совмещенного реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона 255
М.А. Яхьяев, В.С. Гутенков

СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ 257

Изучение процесса электроокисления бинарных электролитических осадков, содержащих благородные металлы 257
Н.А. Колпакова

Возможность вольтамперометрического определения метионина с использованием модифицированного ГЭ 258
А.Ж. Ауелбекова

Кинетические и активационные параметры реакции циклопропанирования по Бингелю 259
Ю.Н. Биглова, И.М. Сахаутдинов

Идентификация параметров гетерогенно каталитических реакций с применением статистического подхода 261
И.С. Бондарчук

Фазовое равновесие и критические явления в системе с химической реакцией 262
В.А. Вернадская, М.А. Тойкка

Электрохимическое поведение красителя индаминового класса на модифицированном электроде 263
Д.А. Вишенкова

Исследование электрохимических свойств НЧ меди, стабилизированных хитозаном 264
А.С. Гашевская, А.А. Лилявина

Возможность метода вольтамперометрии модификации углеродсодержащих электродов арилдиазониевыми солями 266
А.О. Гусар

Сорбционное концентрирование Pt (IV), Pd (II) и Ag (I) из солянокислых растворов в динамических условиях 267
Е.В. Дуба

Квантовохимическое моделирование димерных комплексов селеноцистеина 268
Б.М. Исмагулов, А.Ф. Курманова, И.А. Пустолайкина

Исследование антиокислительной способности ряда пищевых добавок методом спектрофотометрии 269
О.Д. Киреева

Влияние аминоспиртов на стабильность и восстановительную активность диоксида тиомочевины 271
А.Г. Киселёва, А.А. Кузнецова, Д.С. Сальников, С.В. Макаров

Сорбционно-фотометрическое определение синтетического пищевого красителя понсо 4R с использованием аминированного оксида алюминия 272
Т.С. Кондратьева

Сорбционно-масс-спектрометрическое определение лантаноидов с использованием кремнезема, модифицированного хромотропом 2Б 273
Н.С. Кузьмин, О.В. Буйко, С.И. Метелица

Вольтамперометрическое определение этилнитрита на модифицированных электродах 275
А.А. Куколева, В.А. Попова

Разработка методики определения низина в продуктах питания методом ВЭЖХ-УФ 276
О.Н. Курихина

Метастабильные ионы тетракистрифторфосфин гидрида иридия в масс-спектрах 277
Д.И. Кушнарев, Д.Г. Арефьев, С.А. Васин, Д.В. Тимофеев

Влияние состава органического модификатора на вольтамперометрическое поведение селена 278
Х.Т.А. Ле

Флуоресцентный способ скринингового контроля нефтепродуктов в водных средах 279
А.М. Ледовская

Определение нового мнемотропного лекарственного средства в плазме крови и моче методами ВЭЖХ и ВЭЖХ/МС 280
К.А. Леонов

Электрохимический отклик наноструктурированных порошков Fe–Pt и систем ядро-оболочка Fe–Pt/Au 281
А.А. Лобанов, В.С. Емельянова

Исследование элементного состава лекарственного растительного сырья лабазника вязолистного и лекарственных форм на его основе 283
А.А. Логинова, Е.С. Рабцевич, Т.С. Малинина

Определение витаминного состава детских БАД 284
Л.Н. Лоскутова

Пробоподготовка углей и лигнитов для масс-спектрометрического и ИСП определения лантаноидов 285
С.И. Метелица, Н.С. Кузьмин

Флуориметрический способ определения пищевых красителей одинакового оттенка в смеси 287
А.А. Николаева

Разработка и валидация методики количественного определения активной фармацевтической субстанции в новом лекарственном средстве методом ВЭЖХ 288
В.О. Новожихорева

Допированный TiO_2 как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности 289
Д.П. Опра, А.А. Соколов

Структурная нежесткость и кинетика восстановления β-фософорилированных нитроксильных радикалов 290
В.И. Пастухов

Разработка методики определения цинка методом потенциометрического титрования с использованием композитного электрода 291
Ю.А. Полубояринова

Особенности флуоресценции лаурдана и халкона в организованных средах 293
Я.А. Рау, Т.Ю. Титова

Использование графитового электрода модифицированного висмутом для определения палладия методом мнверсионной вольтамперометрии 294
Ж. Сабитова

Исследование радиационно-генерируемых рекомбинационных эксиплексов фторсодержащих производных 1-(фенилэтинил)-бензола и 1,4-бис-(фенилэтинил)-бензола 295
В.А. Санникова

Равновесие конкурентной сорбции ионов меди и германия (IV) из хлоридных растворов на аниоците АН-31 296
Е.А. Строганова, А.Ю. Стрельникова

Вольтамперометрическое определение серосодержащих аминокислот на наноструктурированных электродах 298
И.С. Терёхина

Экспрессное колориметрическое определение ионов металлов с использованием смартфона 299
Э.В. Уразов

Динамическое концентрирование лантаноидов кремнеземом, послойно модифицированным полигексаметиленгуанидином и арсеназо III 300
Ю.Д. Хилло, О.В. Буйко, Н.С. Кузьмин

Модификация наночастиц серебра для биоаналитического применения 301
Е.П. Христунова, К.А. Галдецкая, Е.В. Дорожко

Концентрирование и характеризация органозолей наночастиц TiO_2 и SiO_2, полученных мицеллярным синтезом в микроэмульсиях АОТ 302
Н.О. Шапаренко

ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ 304

Разработка методики количественного определения и установление основных метаболитов камфецина, нового противовирусного агента на основе камфоры 304
А.Д. Рогачев, О.И. Яровая, А.Г. Покровский, Н.Ф. Салахутдинов

Определение зимазной активности хлебопекарных дрожжей 305
Х. Батжаргал, А.П. Чернова

Адресный наноматериал для МРТ диагностики опухолей 306
О.Я. Брикунова, А.Г. Першина, В.В. Иванов, А.М. Демин

Исследование сорбции радиоактивных ионов из водных сред с помощью композитных биосорбентов 307
А.С. Буянкина

Выделение и разделение алкалоидов из растительного сырья Живокости высокой методом неклассической аффинной хроматографии 308
Г. Бямбасурэн, А.П. Чернова

Исследование высвобождения доксорубицина *in vitro* из новой мультимодальной системы на основе железа (0) валентногго для терапии онкозаболеваний 310
С.С. Власов, В.В. Куртуков

Получение и исследование биоконъюгатов наночастиц серебра 311
К.А. Галдецкая, Е.П. Христунова

Разработка и исследование композитных скаффолдов из полимолочной кислоты с модифицированной поверхностью 312
Р.О. Гуляев, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, В.В. Лисина

Полимеризация олигомеров молочной кислоты в присутствии аминокислот в условиях микроволнового облучения....313
А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова

Влияние ПАВ на стабильность водной суспензии грамицидина S....315
А.А. Дранников

Разработка и изучение амидных изостеров глицеролипидных производных нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ....317
М.Н. Жданова, Н.С. Шастина

Получение системы из полимолочной кислоты, состоящей из упорядоченных отдельных микрокамер, для доставки лекарственных веществ....318
Ю.А. Зыкова, В.Л. Кудрявцева

Высокоэффективная экспрессия рекомбинантного пептида pHLIP в составе белка – слияния с тиоредоксином....319
И.М. Кабдеш

Разработка способа пробоподготовки для вольтамперометрического определения мельдония в биологических объектах....321
В.П. Крюковский, О.Л. Мезенцева

Исследование бактериостатической активности азотсодержащих гетероциклических производных алканов....322
А.А. Ларичева

Возможность применения модифицированных солями арендиазония стеклоуглеродных электродов для вольтамперометрического определения галонала....323
О.Л. Мезенцева

Сравнение противомикробных свойств ряда консервантов методом флуориметрии....324
Н.И. Переверзева, Е.В. Булычева

Влияние солей брома на выход феназиновых антибиотиков, полученных от *Pseudomonas aeruginosa*....326
Т.А. Рабина

Обработка полимерных тканеинженерных скаффлодов электронным пучком с целью улучшения биодоступности инкорпорированных лекарственных препаратов....327
А.А. Ракина, Т.С. Спиридонова

Исследование хроматографической подвижности сирингола в тонком слое нормально-фазного сорбента....328
А.П. Самочернова, А.П. Чернова, В.К. Шорманов

Синтез сополимеров молочной кислоты и ε-капролактона в условиях МВО....329
Ж.А. Семеркова, А.О. Гусар

Вольтамперометрическое определение галодифа в лекарственных субстанциях....331
А.Ю. Сильченко, О.Л. Мезенцева

Фармакотехнологические особенности и преимущества получения инфузионных растворов методом стерилизующей фильтрации....332
Д.А. Федотова, Н.В. Федота, Э.В. Горчаков

Определение микробиологической чистоты экзополисахаридов, полученных бактериями родов *Xanthomonas Campestris* и *Bacillus Amyloliquefacience*....333
Л.И. Худякова, А.П. Чернова

Аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов на основе растения *Filipendula ulmaria* (Лабазника вязолистного)....334
Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова

Разработка нормативной документации, устанавливающей требования к качеству инъекционного гепарина....336
Н.В. Шкуратова, Д.А. Вишенкова

Разработка способа мицеллярной экстракции и спектрофотометрического определения красителя хинолинового желтого в драже кислоты аскорбиновой 337
И.О. Ярыгина

СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 339

Совершенствование процесса изомеризации легких бензиновых фракций увеличением ресурса сырья и катализатора 339
В.А. Чузлов

Исследование возможностей использования стабильного газового конденсата в качестве сырья процесса цеоформинга 340
А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина

Исследование свойств авиационного керосина и его смесей с прямогонным дизельным топливом 342
Б.К. Аматова, М.В. Киргина

Исследование группового состава торфа месторождения «Кутюшское» 343
О.В. Анисимова, Н.Ю. Никитина

Сравнение технологий процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива 344
Д.А. Афанасьева

Исследование изменения группового состава дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания 346
К.А. Баклашкина

Разработка методов расчета октановых чисел смешения 347
Ч.А. Батоева, А.М. Карпова

Моделирование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 348
Е.К. Бедарева

Исследование влияния цетаноповышающей присадки на качество дизельного топлива 349
А.А. Бердникова, М.В. Майлин

Расчет процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива с использованием компьютерной моделирующей системы 351
Д.Ф. Богданов, А.Ю. Кузеванова

Совместная конверсия мазута и растительного масла 352
С.В. Бояр

Исследование влияния технологических параметров на конверсию углеводородов на цеолитном катализаторе 353
В.Д. Брыль, В.В. Норин

Моделирование процесса низкотемпературной сепарации 355
А.А. Бунаев

Влияние предварительного восстановления на каталитическую активность железного катализатора синтеза Фишера-Тропша, полученного методом электрического взрыва 356
Н.П. Бурлуцкий

Хроматографические и спектральные методы в исследовании углеводородного состава нефти Ярактинского месторождения Сибирской платформы 358
Ю.А. Бурмакина

Очистка подтоварной воды от механических примесей 359
И.Ю. Василевичев

Применение электромагнитной установки для разделения водонефтяных эмульсий 360
И.Ю. Василевичев

Исследование влияния технологических параметров процесса депарафинизации на низкотемпературные свойства дизельных фракций с помощью математической модели 361
Е.В. Веревкин, Е.В. Франция, М.В. Майлин, Д.А. Афанасьева

Разделение водонефтяных эмульсий 363
В.Р. Галеев

Моделирование кинетики синтеза органических соединений из CO и H_2 364
М.М. Григорьева, К.Б. Шалжанова

Конверсия пропан-бутановой фракции в арены на цеолитных катализаторах, модифицированных оксидом галия 365
С.Н. Джалилова

Исследование процесса низкотемпературной сепарации газа на математической моделе 366
И.М. Долганов, И.О. Долганова, Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина

Влияние количества воды в реакторе сульфирования ЛАБ на показатели качества готового продукта – алкилбензолсульфокислоты 368
И.М. Долганов, А.В. Шандыбина, И.О. Долганова

Подбор оптимальных параметров процесса сульфирования линейных алкилбензолов 369
И.О. Долганова, А.В. Шандыбина

Моделирование изоэнтропийной технологии комплексной подготовки газа 370
В.О. Елшин

Ультрадисперсный порошок железа – основа каталитической системы, применяемой в синтезе Фишера-Тропша 371
А.А. Жданов

Исследование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля 372
И.В. Зырянова, Н.С. Белинская

Разработка математической модели процесса каталитического крекинга смеси вакуумного дистиллята и остатков вторичных процессов 374
А.А. Кислинская, Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева

О неаддитивности фракционного состава бензинов 375
М.С. Костень, М.В. Киргина

Ультрадиспресные порошки на основе железа как катализаторы синтеза жидких углеводородов из CO и H_2 376
Л.А. Лисовская

Оценка эффективности работы установки депарафинизации при ведении процесса в оптимальных условиях 378
А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Франция

Оценка межмолекулярного взаимодействия углеводородов в дизельных фракциях 379
М.В. Майлин, А.А. Бердникова

Прогнозирование активности цеолитсодержащих катализаторов в зависимости от содержания тяжелых металлов в сырье каталитического крекинга 380
Г.Ю. Назарова, Т.А. Шафран, А.А. Кислинская

Моделирование реактора процесса депарафинизации 382
А.С. Новикова, Н.С. Белинская, Е.В. Франция

Влияние присадок на вязкостно-температурные характеристики высокопарафинистых модельных нефтяных систем 383
А.А. Орешина, И.В. Литвинец

Комплексный метод подготовки высоковязкой нефти на месторождении 385
М.А. Рамзаева, О.Е. Горбунов

Экономико-математическое моделирование процесса пиролиза углеводородов 386
К.К. Решетникова

Применение модифицированных нефтеполимерных смол для улучшения транспортных характеристик парафинистых нефтей 388
Е.А. Саврасова, И.В. Литвинец

Оптимизация процесса компаундирования товарных бензинов с учетом изменения состава вовлекаемых компонентов 389
А.А. Солопова, И.М. Долганов

Математическая модель гидроочистки дизельного топлива с дезактивацией катализатора 390
А.А. Татаурщиков

Влияние состава сырья каталитического крекинга на выход светлых фракций и кокса при вовлечении остатков вторичных процессов нефтепереработки 392
Д.С. Тогузбаева, Г.Ю. Назарова, А. Ивахова

Мониторинг работы катализаторов дегидрирования в различных сырьевых циклах производства высших олефинов 393
К.О. Фефелова, Н.С. Белинская, Е.В. Франция

Интенсификация процессов дегидрирования и депарафинизации среднедистиллятных фракций при перераспределении водорода между установками 395
Е.В. Франция, Н.С. Белинская

Моделирование процесса окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов крекинга 396
Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова

СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 398

Влияние примесей натрий- и калий-ионов на потенциометрическое определение литий-ионов при переработке литиевого гидроминерального сырья 398
А.А. Азанов, В.А. Карелин

Исследование скорости разложения фторида аммония при вскрытии ильменитовых шлаков и концентратов 399
Г.С. Багдасарян

Седиментационный анализ монацитового концентрата 401
К.Д. Ваганов, Ю.О. Кузнецова

Процесс разделения хрома и лантана в фосфорнокислых растворах с использованием гипохлорита натрия 402
Д.В. Варкентин

Исследование процесса сульфатизации серпентинитового минерального сырья 404
А.А. Воронов, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Разделение хлоридов рубидия и цезия 405
Т.С. Голодова

Восстановление титаномагнетитового концентрата месторождения Гремяха-Вырмес твердым восстановителем 406
К.В. Гончаров, А.С. Атмаджиди

Осаждение гидроксонитрата гадолиния при постоянном значении pH 407
Е.В. Гордеев

Магнитные сорбенты на основе пористых оксидов железа для извлечения урана (VI) из водных сред 408
А.Н. Драньков, Е.К. Папынов, И.А. Ткаченко, В.О. Главинская

Изучение влияния соотношения O/N на растворимость TiON-покрытий в модельных физиологических жидкостях 409
Е.В. Ефимова, Л.А. Леонова, Е.Л. Бойцова

Разделение U и Pu при переработки ОЯТ реакторов ВВЭР 410
Н.А. Журавлев, В.А. Карелин, А.А. Азанов

Исследование получения селена из его гексафторида 412
А.С. Зайцева

Исследование условий гидрометаллургической переработки титанового сырья 413
С.О. Закроев, А.А. Смороков

Использование потенциометрического метода для определения микроконцентраций фторид ионов в технологических водах АЭС 414
К.А. Кобелева, В.А. Карелин

Разработка электролизера для получения порошка серебра 415
А.С. Крамаренко

Определение коэффициента теплопроводности в композиционном материале $BeO–UO_2$ и его влияние на распределение температуры в таблетке ядерного топлива 416
О. Мендоса

Исследование процесса получения гексафтороалюмината аммония 418
О.И. Мишукова

Исследование влияния стадии упаривания на эффективность очистки от примесей в технологии получения паравольфрамата аммония с помощью бифторида аммония 419
Б.Б. Нурмухамбетов, И.С. Селянин, М.И. Тычкина

Возможности технологии «холодного тигля» для иммобилизации радиоактивных отходов 420
Г.Е. Овсянникова, Д.Д. Владимирова, О.Э. Шубабко, Мин Хейн Тхет

Исследование растворимости фторидных комплексов различных элементов в растворах фторида аммония 421
А.В. Попов

Окисление тиосульфата бария пероксидом водорода в водных растворах 422
Е.А. Попова

Роль фторидной технологии при производстве карбида титана 424
И.В. Распутин, В.А. Карелин, К.А. Кобелева

Способ переработки вольфрамовых концентратов 425
И.С. Селянин, Б.Б. Нурмухамбетов, М.И. Тычкина

Определение оптимальных параметров фтораммонийного разложения титанового сырья в динамическом режиме 426
А.А. Смороков, С.О. Закроев

Исследование взаимодействия платиносодержащего сырья с хлоридом аммония 427
М.И. Тычкина, А.С. Зайцева, С.К. Дурбаева

Способ переработки ОГФУ импульсным электролизом расплава FLiNaK 429
С.А. Тюрпеко, М.А. Шипейкина, С. Сейтказы, Е.Ю. Коновалова

Электролитная коагуляция гидрозолей диоксида церия, синтезированных в щелочной среде 430
Д.В. Харламова, Н.К. Иванова

Исследование поведения радионуклидов при переработке монацита 431
Т.В. Чернова, Е.А. Попова

СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ 433

Исследование возможности регенерации отработанной щелочи в условиях Оренбургского газоперерабатывающего завода 433
А.Ю. Баранов

Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков 434
Н. Бияш, Г.С. Айткалиева, С.Р. Масакбаева

Сравнительное исследование сорбционных свойств глауконита и гравия в отношении микробиологических загрязнений 435
Г.Д. Вачадзе, И.В. Мартемьянова, Т.И. Солодкова

Модификация растительных нефтесорбентов методом карбоксилирования 436
Т.А. Гесс, В.Д. Мещанова, П.Е. Вакуленко

Влияние давления прессования на сорбционную активность каолинита по отношению к нефтепродуктам 438
Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Метляков

Практически-ориентированная работа со школьниками по очистке воды от нефти на базе Центра «Солнечный» 439
А.В. Егошина, Т.А. Гесс, Л.Р. Хаялиева

Использование целлюлозосодержащих отходов в качестве сорбентов для углеводородов 440
А.В. Егошина, Д.А. Ваняшин, Н.А. Саввина

Извлечение ионов молибдена полифункциональными ионитами на основе ароматических аминов, эпихлоргидрина и некоторых полиаминов 442
Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Е.А. Мельников

Новый анионит на основе эпихлоргидрина и 4-винилпиридина для извлечения ионов молибдена (VI)..... 443
Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Д.К. Толемисова, К.Х. Хакимболатова

Активные угли ДПУ для решения природоохранных задач 445
Е.В. Зенькова, О.С. Рыжкова, В.Н. Клушин

Фотоэлектрохимическое окисление ацетилсалициловой кислоты 446
Р.В. Ильканаев

Разработка перспективного способа переработки отходов нефтехимической промышленности 447
А.Т. Копжасар, М.А. Елубай, А.Ж. Касанова

Скрининговый контроль объектов гидросферы для экологического мониторинга по уровню загрязнения нефтепродуктами 448
Е.А. Купрессова

Плазмохимический синтез пигментов из отходов водоподготовки томского подземного водозабора..... 450
Е.С. Лихачева, А.А. Каренгин

Биологическое обезвреживание белого и желтого фосфора 451
А.З. Миндубаев

Использование природного цеолита для очистки сточных вод от биогенных элементов 452
А.Л. Новикова

Использование вторичных полиолефинов для модификации битумов 453
Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, А.А. Фирсин, А.Х. Тимиргалиева

Извлечение магнетитового концентрата и угольного недожога из золошлаковых отходов 454
И.А. Перминова

Использование модифицированного гуминового сорбента на стадии доочистки производственных сточных вод 456
Д.С. Платонова, Н.А. Белых

Изучение особенностей антропогенного загрязнения почвенного покрова вблизи крупных промышленных предприятий с развитой автотранспортной сетью 457
Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, Д.С. Тупикова, В.В. Сучков

К вопросу очистки сточных вод предприятий мясной промышленности..... 458
Л.Е. Сливинская

Изучение фильтровального материала на основе природных минералов для микробиологической очистки воды..... 460
Т.И. Солодкова, И.В. Мартемьянова, Г.Д. Вачадзе

Разработка технологии получения высокочистых порошков Al_2O_3 на основе сырья уральского региона.....461
К.О. Степанова

Фракционирование форм нахождения техногенных радионуклидов в воде на примере Семипалатинского испытательного полигона.....462
А.С. Торопов

Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение мышьяка с использованием полиметакрилатной матрицы.....464
Д.А. Федан, В.В. Зепсен, Д.А. Бояркина

Использование боя стекла для получения жидкостекольных композиций.....465
А.А. Чеботарева

Плазмохимическая переработка иловых отложений бассейнов-хранилищ ЖРО.....466
Л.А. Шестакова

Получение углеродсодержащих материалов из кедровой скорлупы.....467
Д.А. Широковская, В.М. Демиденко

СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ.....469

Stable gas condensate as raw material of the zeoforming process: possibilities of use.....469
A.A. Altynov, I.A. Bogdanov

Study of the mechanism of coke formation from oil residue and coal pitch.....470
J.D. Appiah, P.L. Shapovalov

Developing of Acyl Aryl Glycosides Synthesis.....471
D.L. Avetyan

Dates pit derived Carbon Nanodots induce DNA damage.....473
A.N. Ayan, Z. Keneskhanova, A. Altaikyzy, T. Yeleusizov, A. Maipas, L. Manarbek, A. Tsoy, E. Benassi, H. Fan, Y. Xie

Modelling of the vacuum gasoil hydrocracking process.....474
E.K. Bedareva

Method of obtaining high-molecular inulin.....475
T.V. Belova, S.Yu. Vasilyeva

Hydrogen Bonds between Pyridine and Haloforms – New Insights.....476
E. Benassi, H. Fan, K. Akhmetova

Studying of cetane-increasing additives effect on the quality of diesel fuel.....477
A.A. Berdnikova, M.V. Maylin

Using computer modeling system to study the influence of pressure on the process of catalytic dewaxing.....478
D.F. Bogdanov, A.Yu. Kuzevanova

Investigation of the composition and properties of straight-run diesel fuels.....480
I.A. Bogdanov, A.A. Altynov

Nickel Coatings Obtained from Non-Aqueous Electrolytes for Highly Soluble PCMs.....481
M.J. Cruz, D.S. Kharitonov

Properties Study of Polymeric Petroleum Resins that Contain a Nitrogen Group.....482
S.I. Gamzatova, L.A. Mikheeva

Physico-mechanical characteristics of the PDCPD-EPDM-30 composites.....484
D.Y. German

The influence of pulsed e-beam treatment on properties of electrospun PLLA scaffolds.....485
I.M. Kolesnik, V.L. Kudryavtseva

On the Way to Highly Emissive Materials: Increasing Rigidity by Introduction of Furan Moiety in Co-Oligomers 486
I.P. Koskin, E.A. Mostovich, E. Benassi, M.S. Kazantsev

Chemical recycling of polymer wastes based on polylactide 487
V.V. Krevsun, K.V. Lazarev, V.U. Maletsky

Optimization of the linear alkyl benzene sulfonic acid manufacturing using the mathematical modeling methods 488
A.A. Krutei, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov

Two-layer high-efficiency OLED-structures based on new polyfluorenes 489
A.E. Kurtsevich, A.V. Odod

Thin Chitosan Films for Application in Photodynamic Therapy 491
V.V. Kurtukov, A. Di Martino, S.S. Vlasov

The modernization of the column condensate and oil stabilization 492
E.O. Kuznetsova

Influence of support and preparation method in gold catalyzed glycerol oxidation 493
А.А. Лилявина, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева

Synthesis and investigation of oxidizing reagents based on 2-iodobenzenesulfonic acid 495
I.A. Mironova

Plasmodynamic synthesis of nanoscale silicon carbide: ways of optimization 496
A.R. Nassyrbayev, S.O. Pogorelova, I.I. Shanenkov

Dependence of the product's phase composition on the ratio of precursors in plasmodynamic synthesis of Titanium Diboride 497
S.O. Pogorelova, A.R. Nassyrbayev, I.I. Shanenkov

Flushing cathode deposit from sodium, potassium and lithium fluorides 498
M.A. Shipeykina, S.A. Tyurpeko, S. Seytkazy, E.Y. Konovalova

Paints from waste polystyrene 499
R.A. Tabarinov, S.Yu. Vasilyeva, P.A. Egorov, V.V. Vasiliev

3D printed biocompatible polylactide – calcium phosphate based material for bone implants 500
N.E. Toropkov, N.S. Antonkin

The method of NMR for investigation of liquid-liquid equilibrium in ethanol – formic acid – ethyl formate – water system 501
M.A. Trofimova, A.A. Sadaev

Synthesis and investigation of flame retardancy of phosphorylated malonic ester derivatives 503
S. Zhussupov, M.A. Shepelenko, I.P. Khan

СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 505

Синтез полимерных наночастиц для получения новых форм лекарственных препаратов 505
Ж.Т. Арыстанова, Л.Ж. Жапарова, Т.С. Жумагалиева

Физико-химические исследования и квантово-химические расчеты хелатообразующих полиэлектролитов 506
А.К. Байдуллаева, Е.Е. Ергожин, Н.А. Бектенов, К.А. Садыков, Г.Е. Абдралиева, К.М. Калмуратова, С.Б. Рыспаева

Влияние содержания органоглин в полидициклопентадиене на физико-механические свойства 507
Н.А. Байкова

Экструдируемые композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для аддитивных технологий производства антифрикционных изделий сложной формы для машиностроения и медицины 509
Д.Г. Буслович, В.О. Алексенко, Ю.В. Донцов

Синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изобутилацетата 510
Л.Е. Великоречина, Р.Р. Даянова

Физико-механические характеристики композитов ПДЦПД СКЭПТ-30 511
Д.Ю. Герман, С.В. Абрамов

Получение силиконовых резин 513
А.Д. Горюнов, К.С. Прокопчук

Метатезисная полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата 514
Е.В. Дудик, Н.А. Смирнова

Высокодозная радиационно-химическая модификация полимерных мембран 515
А.А. Дюсембекова, В.В. Сохорева

Полимерный композиционный материал с улучшенными барьерными свойствами для тепловых труб 517
А.И. Ермилова, О.Б. Ушакова, Е.В. Калугина

Получение L-лактида путем термокаталитической деполимеризации полилактида 518
Я.Е. Ермолаев, Н.Л. Килин

Использование поливинилкарбазола в качестве фотосенсибилизатора 519
А.А. Захаров, Р.А. Быков

Особенности формирования каталитических систем циглеровского типа на поверхности многослойных углеродных нанотрубок для получения композиционных материалов методом полимеризации *in-situ* 521
А.А. Зданович

Синтез и свойства 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-бутилацетата и полимеров на его основе 522
Т.А. Климова, Н.П. Никонова

Аномальная сорбция ионов лантана взаимно активированными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина при их дистанционном взаимодействии 523
Р.Г. Кондауров, Х. Химэрсэн, Г.К. Ескалиева, С.А. Хакімжанов

Окисление атактического полипропилена в расплаве 524
Р.А. Котомкин, А.С. Пименова, П.В. Викторович, Д.А. Коголев, Р. Валиуллина

Исследование кинетики процесса полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата 526
В.А. Кривошеин, О.О. Брагина, Н.А. Смирнова

Оптический химический сенсор на основе полиметилметакрилата 527
В.К. Легкодёр, Д.В. Чекменёва

Термоокислительная деструкция эпоксидных композитов, наполненных нанопорошками металлов 528
Д.С. Липчанский

Синтез и исследование Ti–Mg катализаторов полимеризации пропилена: ввод внутреннего донора на разных этапах синтеза 530
Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов, С.А. Сергеев, М.А. Мацько

Синтез титанмагниевых катализаторов полимеризации пропилена: замещение нестереорегулирующих доноров на дибутилфталат 531
Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов

Получение гликолида с использованием различных катализаторов 532
Р.С. Мотерн, А.Е. Лукьянов

Влияние шивыртуйского цеолита на термическую и термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов 533
Ю.С. Мурашкина

Получение и прочностные характеристики покрытий на основе модифицированных нефтеполимерных смол 535
Нгуен Ван Тхань

Экструдируемые антифрикционные композиты на основе полиэфирэфиркетона для аддитивных технологий производства 536
С.В. Панин, Д.А. Нгуен, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, Д.Г. Буслович, Ю.В. Донцов

Окисление атактического полипропилена 537
А.С. Пименова, И.Н. Сбитнев, В.Е. Капрелев

Химическая модификация биоразлагаемых микрокапсул для связывания технеция-99м 538
Е.В. Подрезова, М.С. Ларькина

Синтез и свойства новых полимеров на основе производных норборнендикарбоновой кислоты 539
В.А. Пылев, А.А. Молчанова, И.С. Аладышев

Микродуговое оксидирование в присутствии растворов полимеров. In vitro оценка влияния модификации поверхности имлантата на иммунный ответ организма человека 540
А.А. Ракина

Получение сорбционных материалов на базе полиалюмофенилсилоксанов и изучение их нефтеемкости 542
М.А. Самусь, Д.А. Портянкин

Получение гликолида с азеотропной отгонкой воды 543
М.Е. Сидельцев, А.Е. Лукьянов

Защитные покрытия на основе ароматических нефтеполимерных смол 544
М.В. Старовойт

Влияние концентрации катализатора Граббса II на физико-механические свойства полидициклопентадиена 545
Та Куанг Кыонг

Исследование теплопроводящих свойств композиций полипропилен/оксид алюминия с добавлением нановолокон Al_2O_3 546
А.Н. Тараканoвская, О.Д. Тарновская, М.А. Поздняков

Исследование электропроводящих свойств саженаполненных композиций от особенностей введения и типа углеродных нанотрубок 548
О.Д. Тарновская, А.Н. Тараканoвская, М.А. Поздняков

Исследование влияния инициирующей системы на прочностные показатели холоднотвердеющих высоконаполненных акриловых композитов 549
С.А. Тимерханов, А.А. Паламарчук, П.Б. Дьяченко

Сравнение активности ряда катализаторов в синтезе олигомера молочной кислоты 550
А.О. Удовик, А.Д. Шутова, А.Л. Зиновьев

Процессы рацемизации молочной кислоты 551
Т.В. Ушакова

Получение модифицированных нефтеполимерных смол и применение их в составе водомасляных эмульсий 552
М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова

Синтез гликолида из соли хлорацетата натрия 554
В.С. Фролов, А.Е. Лукьянов

Получение защитных покрытий на основе нитрованных смол 555
Л.Р. Хаялиева

Полимеры на основе полиуретана. Термопластичный полиуретан 556
В.Б. Шабаринов, В.М. Штекляйн

Исследование физико-механических свойств порошка полиэтилена 558
А.С. Шипулин

Синтез поли-2-циклогексен-2-ил-1-анилина 559
А.Н. Шишкина, А.Р. Шигапова, Ю.Н. Биглова

Сравнение катализаторов для синтеза лактида 560
А.Д. Шутова, А.О. Удовик, А.Л. Зиновьев

Окисление нефтеполимерных смол на основе широкой фракции углеводородов $C_{5–9}$ и получение стабильных эмульсий с маслами 561
В.А. Якимова, М.Ю. Филиппова

СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ)..... 563

Изучение свойств и применения нашатырного спирта 563
А.И. Бебек

Окислительно-восстановительные реакции как объект познания 564
Е.А. Безгинова

Исследование растворов для очищения контактных линз 565
О.А. Владимирова

Разработка экспресс-метода определения ртути в воде 567
И.А. Волгин

Антропогенное влияние на состав воды малых рек микрорайона Вышка (г. Пермь) 568
М.А. Губина

Получение жидкого топлива из отходов пластмассы 569
И.А. Гутов

Применение ряски малой для очистки сточных вод от меди 570
А.О. Довгенко, Д.С. Гаас

Получение и исследования биконъюгат на основе наночастиц серебра для использования их в электрохимическом иммуноанализе 571
Е.В. Дудник

Исследование тональных кремов 573
Э.Б. Дудченко

Определение показателей качества яблочного сока 574
В.С. Ивашкина, Д.Г. Артышук

Определение подлинности и количественный анализ лекарственного препарата анальгина 575
А.В. Истигечева

Количественное определение нанесенного празеодима на катализатор (NH_4)ЦВМ 576
Я.Д. Костин

Изучение свойств и применения иода 577
Д.В. Костюкова

Оценка качества стиральных порошков 579
М.Ю. Краева[1], А.Е. Гурина

Секрет влажных салфеток 580
Д.А. Кузнецова

Получение феррата натрия электрохимическим окислением железа в щелочном растворе 581
И.А. Лемеш

Сахар и сахарозаменители 582
С.Е. Луговская, А.В. Стрижова

Химические ошибки в литературе и кино 583
И.Е. Масловская

Антиоксиданты в яблочном соке 585
Н.Д. Михайлов, В.С. Ивашкина

Экспресс метод определения синтетических пищевых красителей в продуктах питания 586
Я.А. Песенкова, Р.Р. Рахимов

Изучение очистки серебра различными способами 587
А.А. Петрунина

Определение подлинности и количественный анализ лекарственных препаратов 588
П.В. Полянский

Определение содержания аскорбиновой кислоты в овощах и фруктах титриметрическим методом 589
М.А. Ренькас

Исследование экрана сотового телефона на бактериальную загрязненность 590
А.В. Студенкова

Изучение свойств и применения пищевой соды 592
М.В. Суслова

Чудесная вода 593
Ю.С. Федорова

Синтез 2–О–ацетилгалактозида 594
Г.А. Фролов, С.С. Ефстифеева, М.О. Нагорная

Получение зольного гравия на основе техногенного сырья 595
Е.А. Фролова

Превращение пиридилкамфоросульфонатов в этоксипиридины в системе K_2CO_3/CH_3CH_2OH 596
И.А. Хохуля

Синтез пиридилкамфоросульфонатов через реакцию диазотирования в присутствии камфоросульфокислоты 597
Е.Э. Цехановская

Исследование воды озера Байкал 598
Н.В. Черепов

Изучение свойств и применения пероксида водорода 599
Н.А. Чернышева

Исследование аквариумной воды 600
Д.М. Щербаков

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 602

Пленарные доклады

NEW GENERATION CHROMOPHORES AND FLUOROPHORES FOR PHOTODYNAMIC THERAPY AND OTHER BIO-MEDICAL APPLICATIONS

E. Benassi

School of Science and Technology, Nazarbayev University
010000, Astana, Qabanbay Batyr Ave 53, enrico.benassi@nu.edu.kz

In the last three decades, enormous efforts have been spent to design, synthesise and characterise organic, small-size chromophores and fluorophores. Bioimaging, sensing, and photodynamic therapy are just a few examples of the numerous fields of contemporary applications of such molecules. The daily growing number of publications attempts to address the key requirements that chromophores and fluorophores must match for bio-medical applications, such as the high absorbing / emitting capability, high solubility in biological environment, photo- and thermostability, sensitivity to the environment and selectivity to the defined target. Moreover, when employed in humans, these compounds need to be non-harmful, that means they must have negligible cytotoxicity, rapid clearance from the body post-procedure, and working in a suitable (low-energy) radiation interval.

The aim of this lecture is that of sharing a summary of recent results [1–15] on new classes of chromophores and fluorophores designed for bio-medical applications. Both experimental and computational-theoretical findings will be shown and discussed. In particular, the state-of-the-art in terms of quantum mechanical methods for the investigation of optical and nonlinear optical properties of these types of systems will be presented in detail.

References

1. *Lugovik K.I. et al. // Chemistry.– An Asian Journal, 2018.– Vol.13.– P.311.*
2. *Lugovik K.I. et al. // Chemistry.– An Asian Journal, 2017.– Vol.12.– P.2410.*
3. *Lugovik K.I. et al. // European Journal of Organic Chemistry, 2017.– Vol.28.– P.4175.*
4. *Eliseeva A.I. et al. // Journal of Organic Chemistry, 2017.– Vol.82.– P.86.*
5. *Gavlik K.D. et al. // Dyes and Pigments, 2017.– Vol.136.– P.229.*
6. *Gavlik K.D. et al. // European Journal of Organic Chemistry, 2016.– Vol.15.– P.2700.*
7. *Carlotti B. et al. CHEMPHYSCHEM, 2016.– Vol.17.– P.136.*
8. *Segado Centellas M. et al. // JCTC, 2015.– Vol.11.– P.4803.*
9. *Carlotti B. et al. // PCCP, 2015.– Vol.17.– P.20981.*
10. *Benassi E. et al. // Journal of Physical Chemistry B, 2015.– Vol.119.– P.6035.*
11. *Carlotti B. et al. // CHEMPHYSCHEM, 2015.– Vol.16.– P.1440.*
12. *Benassi E. et al. // Journal of Physical Chemistry B, 2015.– Vol.119.– P.3155.*
13. *Benassi E. et al. // Journal of Physical Chemistry A, 2015.– Vol.119.– P.323.*
14. *Benassi E. et al. // PCCP, 2014.– Vol.16.– P.26963.*
15. *Carlotti B, et al. // PCCP, 2014.– Vol.16.– P.13984.*

NEW APPROACHES TO LARGE SCALE MONITORING OF VARIOUS BIOLOGICALLY ACTIVE ORGANIC COMPOUNDS USING BARE AND MODIFIED ELECTRODES BASED ON NON-TRADITIONAL ELECTRODE MATERIALS

Jiri Barek

Charles University, Faculty of Science
Department of Analytical Chemistry
UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry
Albertov 6, CZ 12843 Prague 2, Czech Republic

The aim of this contribution is to demonstrate that in many cases modern voltammetric and amperometric methods can successfully compete with fascinating possibilities of modern spectrometric and separation methods. The main problem with the practical application of voltammetric and/or amperometric methods for the determination of submicromolar concentrations of electrochemically active organic compounds in complex biological and/or environmental matrices is connected with the passivation of the working electrode. It will be shown that this problem can be in many cases eliminated by using non-traditional electrode materials, the surface of which can be successfully renewed mechanically, chemically, or electrochemically. Moreover, their chemical and or biological modification can further increase both selectivity and sensitivity of appropriate electroanalytical methods. This approach will be demonstrated on methods recently developed in our UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry for the determination of various chemical carcinogens, pesticides, phenols, and nitro phenols and other biologically active organic compounds in various environmental matrices, and of various biomarkers (of illness, exposition, or treatment) in biological fluids.

In the first part, attention will be paid to the use of novel electrodes based on non-toxic solid or paste mercury amalgams [1], bismuth electrodes [2], and antimony electrodes [3] suitable for voltammetric and/or amperometric determination of electrochemically reducible organic compounds (e.g. carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, electrochemically reducible pesticides, anticancer drugs derived from anthraquinone, some cancer biomarkers, and food dyes).

Second part will be devoted to the use of novel versions of carbon paste electrodes [4], boron doped diamond film electrodes [5], carbon film electrodes [6], and nanostructured sputtered electrodes [7] on either conductive or non-nonconductive substrate, and their application for the determination of electrochemically oxidisable organic compounds (e.g. carcinogenic amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons, hydroxyl derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons as markers of exposure to parent hydrocarbons, various pesticides, cancer biomarkers, etc.).

Third part will be focused on electrode miniaturization [8–12] and on their application both in batch analysis and in flowing systems [13–15] and their combination with a preliminary separation and preconcentration (solid phase extraction, membrane separation, hollow fibre micro extraction, etc.).

Fourth part will be devoted to the possibilities and limitations of 3D printing in this filed together with the use of smart sensors based on DNA modified electrodes [16], electrodes modified with molecularly imprinted polymers and electrodes modified with various nanoparticles.

Some practical applications of the above mentioned methods for monitoring of tumour biomarkers [17], saccharides [18], derivatized DNA [19] and cholesterol [20, 21] will be given

References

1. *T. Navratil, K. Novakova, J. Barek, V. Vyskocil, J. Chylkova, The Use of the Silver Solid Amalgam Electrode for Voltammetric Determination of 9-nitroanthracene. Anal. Lett., 2016.– 49.– 37–48.*
2. *V. Prchal, V. Vyskocil, J. Barek, Determination of 2,4,6-Trinitrophenol by Differential Pulse Voltammetry at a Bismuth Bulk Working Electrode. J. Electrochem. Soc., 2017.– 164.– H316–H320.*
3. *J. Gajdar, J. Barek, J. Fischer, Antimony film electrodes for voltammetric determination of pesticide trifluralin. J. Electroanal. Chem., 2016.– 778.– 1–6.*
4. *H. Dejmkova, H. Adamkova, J. Barek, J. Zima, Voltammetric and amperometric determination*

of selected catecholamine metabolites using glassy carbon paste electrode. Monatsh. Chem., 2017.– 148.– 511–515.

5. *K. Schwarzova-Peckova, J. Vosahlova, J. Barek, I. Sloufova, E. Pavlova, V. Petrak, J. Zavazalova, Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. Electrochim. Acta, 2017.– 243.– 170–182.*
6. *T. Rumlova, I. Jiranek, V. Vyskocil, J. Barek, Electrochemical study of 5-nitroquinoline using carbon film electrode and its determination in model samples of drinking and river water. Monatsh. Chem., 2016.– 147.– 153–158.*
7. *M. Libansky, J. Zima, J. Barek, A. Reznickova, V. Svorcik, H. Dejmkova, Basic electrochemical properties of sputtered gold film electrodes. Electrochim. Acta, 2017.– 251.– 452–460.*
8. *Š. Skalova, L.M. Goncalves, T. Navratil, J. Barek, J.A. Rodrigues, V. Vyskocil, Miniaturized voltammetric cell for cathodic voltammetry making use of an agar membrane. J. Electroanal. Chem., 2017, submited.*
9. *J. Gajdar, J. Barek, M. Fojta, J. Fischer, Micro volume voltammetric determination of 4-nitrophenol in dimethyl sulfoxide at a glassy carbon electrode. Monatsh. Chem., 2017.– 148.– 1639–1644.*
10. *J. Gajdar, T. Gonec, J. Jampilek, M. Brazdova, Z. Babkova, M. Fojta, J. Barek, J. Fischer, Voltammetry of a Novel Antimycobacterial Agent 1-Hydroxy-N-(4-nitro-phenyl)naphthalene-2-carboxamide in a Single Drop of a Solution. Electroanalysis, 2017.– in press. DOI: 10.1002/elan.201700547.*
11. *A. Hajkova, V. Vyskocil, B. Josypcuk, J. Barek, A miniaturized electrode system for voltammetric determination of electrochemically reducible environmental pollutants. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016.– 227.– 263–270.*
12. *M. Libansky, J. Zima, J. Barek, H. Dejmkova, Voltammetric determination of homovanillic acid and vanillylmandelic acid on a disposable electrochemical measuring cell system with integrated carbon composite film electrodes. Monatsh. Chem., 2016.– 147.– 89–96.*
13. *D. Bavol, H. Dejmkova, M. Scampicchio, J. Zima, J. Barek, Combination of Flow Injection Analysis and Fast Scan Differential Pulse Voltammetry for the Determination of Antioxidants. Electroanalysis, 2017.– 29.– 182–187.*
14. *H. Dejmkova, M. Baroch, M. Krejcova, J. Barek, J. Zima, Coulometric detector based on carbon felt. Applied Materials Today, 2017.– 9.– 482–486.*
15. *O. Josypcuk, J. Barek, B. Josypcuk, Electrochemical Biosensors Based on Enzymatic Reactors Filled by Various Types of Silica and Amalgam Powders for Measurements in Flow Systems. Electroanalysis, 2016.– 28.– 3028–3038.*
16. *A. Hajkova, J. Barek, V. Vyskocil, Electrochemical DNA biosensor for detection of DNA damage induced by hydroxyl radicals. Bioelectrochemistry, 2017.– 116.– 1–9.*
17. *A. Makrlikova, E. Ktena, A. Economou, J. Fischer, T. Navratil, J. Barek, V. Vyskocil, Voltammetric Determination of Tumor Biomarkers for Neuroblastoma (Homovanillic Acid, Vanillylmandelic Acid, and 5-Hydroxyindole-3-acetic Acid) at Screen-printed Carbon Electrodes. Electroanalysis, 2017.– 29.– 146–153.*
18. *T.V. Shishkanova, P. Fitl, V. Kral, J. Barek, Nanoparticles functionalized with phenylboronic acid for the potentiometric detection of saccharides. J. Electroanal. Chem., 2016.– 761.– 106–111.*
19. *A. Danhel, Z. Trosanova, J. Balintova, L. Havran, M. Hocek, J. Barek, M. Fojta, Voltammetric analysis of 5-(4-Azidophenyl)-2 '-deoxycytidine nucleoside and azidophenyl-labelled single- and double-stranded DNAs. Electrochim. Acta, 2016.– 215.– 72–83.*
20. *J. Klouda, J. Barek, K. Nesmerak, K. Schwarzova-Peckova, Non-Enzymatic Electrochemistry in Characterization and Analysis of Steroid Compounds. Crit. Rev. Anal. Chem., 2017.– 47.– 384–404.*
21. *J. Klouda, J. Barek, P. Kocovsky, T. Herl, F.-M. Matysik, K. Nesmerak, K. Schwarzova-Peckova, Bile acids: Electrochemical oxidation on bare electrodes after acid-induced dehydration. Electrochem. Commun., 2017.– in press. doi:10.1016/j.elecom.2017.11.024.*

ACTIVE PHARMACEUTICAL SUBSTANCES – POSSIBILITIES AND EXPECTATIONS

B. Kratochvíl
University of Chemistry and Technology
Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czechia, bohumil.kratochvil@vscht.cz

Rational (Scientific) Medicine is based on treatment with chemical compounds (active pharmaceutical ingredients, APIs). APIs consist of either small or large active molecules. Medicines based on small molecules are called drugs, medicines containing large molecules are called biopharmaceuticals or biologics. There are about 12,500 APIs on the global pharmaceutical market, both drugs and biopharmaceuticals. APIs (in brand products) are ranked according to world sales every year.

The choice of the optimal API for a specific solid drug formulation means the optimization of its properties (solubility, dissolution rate, biavailability, stability, etc.) and patent non-collision statut, of course. For the selection of the optimal API, several dozens of solid pharmaceutical phases may be available from one active molecule (anhydrates, polymorphs, hydrates, salts, cocrystals). In pharmacy, the reduction in number of solid phases is given by the condition of pharmaceutical acceptability, see the GRAS directive [1].

The most widely used APIs in pharmaceutical formulations are salts and hydrated salts (over 50% of all current dosage forms). Salts are stable and well soluble in polar solvents (in an aqueous environment of the gastrointestinal tract, GIT), because they contain ionic bond. A necessary prerequisite for the formation of salts is the presence of ionizable groups (acidic or basic) in the molecule. In 75 % of the pharmaceutical salts, the active substance forms the cation in the 25 % anion. The most frequent counteranions are hydrochlorides, followed by sulphates and hydrobromides. The most frequent countercations are Na^+, Ca^{2+}, K^+ and Mg^{2+}. According the GRAS directive about 70 countercations and about 20 counteranions are available for salt formulations. Each pharmaceutical salt has a pHmax value with the maximum solubility, which can be correlated with the pH values of GIT parts for the best drug absorption.

The author thanks for the financial support of the grant GACR P206 16-10035S.

References

1. *https://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/.*

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY – FROM MACRO- TO NANO-WORLD

Pavel Matějka[1], Martin Král[1], Alžběta Kokaislová[1], Marcela Dendisová[1], Marie Švecová[2], Adéla Jeništová[1], Jiří Janoušek[2]

[1]University of Chemistry and Technology
Faculty of Chemical Engineering, Department of Physical Chemistry
Technická 5, 166 28 Prague 6 - Dejvice, Czech Republic, pavel.matejka@vscht.cz

[2]University of Chemistry and Technology
Faculty of Chemical Engineering, Department of Analytical Chemistry
Technická 5, 166 28 Prague 6 - Dejvice, Czech Republic, marie.svecova@vscht.cz

Vibrational spectroscopy (VS) is represented by two complementary techniques based on either Raman scattering or infrared radiation absorption effect. Their surfaced-enhanced (SEVS) techniques are valuable tools for physico-chemical studies of the metal-adsorbate interface and for analytical applications focused on detection of low/trace amounts of various substances. Nevertheless, their disadvantage is inadequate lateral resolution which is equal to the lateral resolution of corresponding "normal" ("macro" and classical "micro") Raman and infrared spectroscopy limited by light diffraction. The irradiated surface area in usual SEVS micro-spectroscopic experiment contains relatively huge quantities of adsorbed molecules. However, for exact description of adsorption processes and intermolecular interactions, it is necessary to obtain spectra of single molecules and/or assemblies

of several molecules, and thus the information obtained by classic SEVS methods is insufficient.

Techniques that offer the best lateral resolution are those integrating SEVS spectroscopic techniques in the form of near-field techniques with scanning probe microscopy (SPM), especially atomic force microscopy (AFM). The most important ones are tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) and scanning near-field infrared microscopy (SNIM). TERS combines SPM with Raman spectroscopy and enables both outstanding detection sensitivity down to single-molecule level and high spatial resolution down to sub-nanometers. Thus, TERS provides chemical information and morphological description about the nano-scaled surface simultaneously. The tips used in TERS are silver/gold or silver/gold-coated materials. The apex is usually only a few atoms wide, which makes it the dominant enhancing source of Raman signals. The electromagnetic field, arising in the close proximity of the tip apex on which the laser beam is focused, gives rise to the signal of molecules or even one molecule in this (near) field. The reliability of TERS results relies essentially on the stability and reproducibility of the TERS tips. In the case of SNIM, the source of irradiation is a tunable IR laser, adjusted to a specific wavenumber for an imaging/mapping experiment. The laser beam is focused to a space under the tip and coupled with tip oscillations. SNIM measurement reveals the chemical nano-scaled imaging information on the sample based on "distribution" of absorption and radiation phase shifts at the selected wavenumber for the molecules which absorb the radiation at this wavenumber and are located in the gap between the tip and supporting surface/substrate.

The experiences related to the TERS and SNIM studies performed on various model samples focused on either nanomaterial development (including electrochemical sensors) or chemico-structural analysis of biologically relevant samples will be overviewed and discussed in this contribution.

Financial support from the UCT Prague is gratefully acknowledged.

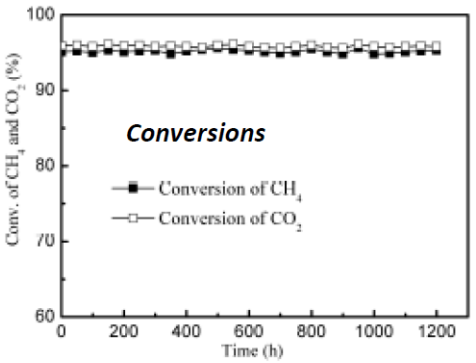
DESIGN OF ROBUST NI-BASED CATALYSTS AND THE APPLICATION OF AN INTENSIFIED PROCESS FOR CO_2 DRY REFORMING OF METHANE TO SYNGAS

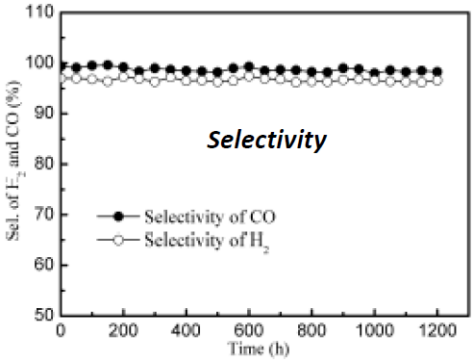
Zheng Jiang, Anatoliy Vorobev

Faculty of Engineering and the environment
University of Southampton, Southampton, SO17 1BJ, UK

CO_2 dry reforming of methane (DRM) to syngas (global demand achieved ~290 GW thermal/Annum in 2016) has recently gained ever-increasing attention for its great potential in converting two greenhouse gases into valuable syngas-a building block for the production of synthetic fuels, ferti lisers and chemicals. DRM can also be valorizing natural gas fields and aerobic digestion of bio-wastes with high concentration of CO_2, whose application is currently economically unprofitable. However, the DRM suffers from grand challenges in catalysts deactivation due to sintering and coking. which stimulate the exploration of stable yet robust catalytic materials and intensified reforming processes.

Addressing the above challenges facing DRM, we dedicate improving the performance of cost-effective Ni-based catalysts via tailoring redox property and metal-support interaction, in which the combination of inelastic neutron scattering and





classical characterisations allows us to gain insights of the anti-coking mechanism. The application of certain tailored catalyst in an external-field-intensified reforming process, ~1200 hour continuous dry reforming with negligible carbon deposition has been achieved. Catalytic combustion was also adopted in order to provide energy for DRM at desired efficiency and low emission, inspiring investigation of CO_2 mitigation potential via multi-reforming processes (thermodynamic modelling) and upgrading low heat-value coke oven gas, blast furnace gas, etc.

Секция 1 Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ. ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ КАДРОВ ВЫСШЕЙ КВАЛИФИКАЦИИ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ

А.П. Ильин

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

Приток специалистов из смежных областей наук и неквалифицированных молодых ученых из области исследований порошковых материалов привел к многим неопределенностям в понятиях, формулировках и в интерпретации результатов исследования наноматериалов. К тому же размыты границы самого предмета исследований. Еще Оствальдом в 19 веке предложена классификация дисперсных систем, основанная на физикохимии дисперсной фазы и дисперсной среды. Современное определение «нанопорошок», предложенное Зигелем, не связано с новыми свойствами «нано» и упрощено до размера в одном направлении. В советском определении нанодисперсных (ультра) порошков рассмотрены скорее всего кластеры: отнесение к порошкам проведено при сравнении размеров частиц и масштаба какого-нибудь физического явления. Длина свободного пробега электрона в металлах, например, при стандартной температуре составляет ≈ 10 нм. Неопределенности, сложности в понимании не позволили внедрить это определение в практику.

Ряд ученых считает, что по совокупности свойств нанодисперсные порошки следует отнести к новому состоянию вещества – промежуточному между твердым телом и жидкостью. Поэтому стандартные для порошковой металлургии методы диагностики к нанопорошкам не применимы. Например, нанопорошок алюминия может иметь насыпную плотность равную 0,08 г/см^3. Структурно-энергетическое состояние нанопорошков, таким образом, следует отнести к фундаментальным проблемам исследований. К настоящему времени известно, что наночастицы металлов в воздухе после пассивирования не пирофорны благодаря двойному электрическому слою на их поверхности. При этом такое состояние вещества характеризуется запасенной энергией, превышающей в несколько раз стандартную теплоту плавления данного металла.

С точки зрения термодинамики такое состояние вещества не возможно: при поглощении энергии больше теплоты плавления оно должно стать жидким. Таким образом, нанодисперсное состояние металлов с удельной запасенной энергией, кратно превышающей стандартную теплоту плавления, действительно, получено и относится к состоянию вещества, которое сформировано за счет неадиабатических переходов (нетепловых).

Для исследования нового структурно-энергетического состояния вещества необходимо в программу обучения специалистов включить следующие разделы науки [1–4]: действие энергии высокой плотности мощности на твердое тело; классификацию дисперсных систем с данными о структуре поверхности и объеме частиц; методы исследования, адаптированные к нанодисперсным порошкам; нетепловые процессы радиационной физикохимии в порошках металлов. В Томском политехническом университете разработано оборудование (циклотрон, ускорители электронов с различной энергией, γ- контур ядерного реактора, генераторы СВЧ-излучения и др.) и имеются приборы для диагностики веществ. Введение в систему отчетности научно-педагогических работников – индивидуаль-

ных контрактов привело к разрушению научных кадров: вместо общения, в первую очередь, с ведущими учеными, конференции аспирантов, магистрантов и студентов являются общением неквалифицированных кадров и не дают положительного эффекта в продвижении знаний. Для развития этого направления требуется подготовка научно-педагогических кадров высокой квалификации выше квалификации технически развитых стран.

Список литературы

1. *Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии.– Томск: Изд-во Том.уни-та, 2002.– 154с.*
2. *Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов.– Томск: Дельтаплан, 2008.– 382с.*
3. *Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов.– Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2010.– 249с.*
4. *Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, А.В. Коршунов, Л.О. Роот: Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2012.– 196с.*

ПОВЫШЕНИЕ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ В МИКРО- И НАНОПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ ОБЛУЧЕНИЕМ СВЧ

А.В. Мостовщиков

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

Наноразмерные и микронные порошки металлов находят всё большее применение в различных технологиях. Сочетание таких факторов, как высокая площадь удельной поверхности, высокая (в сравнении с массивным состоянием) скорость и теплота окисления позволяют использовать порошки в составе высокоэнергетических материалов, в порошковой металлургии, составах для спекания керамик, 3D печати и т.д. Ранее было показано, что различные высокоэнергетические воздействия на наноматериалы изменяют их свойства [1]. Известно, что воздействие потоков ускоренных электронов существенно меняет микроструктурные и термохимические свойства порошков металлов. Например, воздействие электронных пучков с энергией 4 МэВ на нанопорошки железа и алюминия привело к увеличению теплового эффекта окисления в 2,4 и 1,8 раза, соответственно [2].

Электромагнитное излучение сверхвысокой частоты также находит всё большее применение в различных технологиях, вследствие чего активно развивается исследование механизмов взаимодействия СВЧ-излучения с веществом [3]. В настоящее время начинает активно развиваться направление модифицирования физико-химических свойств порошков металлов с помощью СВЧ-излучения [4]. В частности, ранее установлено, что воздействие СВЧ-излучения на нанопорошок алюминия приводит к снижению температуры начала окисления порошка, повышению удельного теплового эффекта окисления, а также к увеличению степени окисленности при нагревании в воздухе. К сожалению, влияние СВЧ-излучения на микронные порошки алюминия оставалось не изученным, несмотря на то, что микронные и наноразмерные порошки алюминия находят всё большее применение.

Известно, что воздействие СВЧ-излучения, как и электронных пучков, на оксиды алюминия и железа в присутствии восстановителя приводит к восстановлению металлов в соответствующих оксидах. В случае микро- и нанопорошков алюминия и железа порошки представляют собой композит «металл-оксид», покрытый слоем адсорбированной воды и кислорода. После диссоциации молекул воды и восстановления протонов, в порошках присутствует некоторое количество водорода, который при воздействии СВЧ-излучения способен ускорять восстановление Al и Fe из их оксидов.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект №11.1928.2017/4.6.

Список литературы

1. *Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях // Успехи физических наук, 2014.– Т.184.– №10.– С.1017–1032.*
2. *Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики, 2012.– Т.82.– Вып.8.– С.140–142.*
3. *Диденко А.Н. СВЧ-энергетика: Теория и практика.– М.: Наука, 2003.– 446с.*
4. *Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Чумерин П.Ю., Юшков Ю.Г., Ваулин В.А., Алексеев Б.А. Влияние СВЧ-излучения на термическую стабильность нанопорошка алюминия // Письма в ЖТФ, 2016.– Т.42.– Вып.7.– С.17–22.*

ВЛИЯНИЕ НОРМЫ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НА ПРОЦЕСС СОРБЦИИ КАТИОНОВ СЕРЕБРА (I) И ИНДИЯ (III)

А.А. Агатаева, Р.М. Чернякова, У.Ж. Джусипбеков, Р.А. Кайынбаева, К.Е. Ермекова

Научный руководитель – д.т.н. Р.М. Чернякова

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, aktolkynabduali@gmail.com

Специфической особенностью природных цеолитов является калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной решетки каждого типа кристалла. Эта особенность позволяет цеолитам избирательно адсорбировать молекулы в соответствии с их размерами и формой [1, 2]. В состав жидкой фазы котрельного «молока» (КМ), т.е. отхода фосфорного производства входят катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Si^{2+}, а также редких и благородных металлов Ag^{+} и In^{3+}. Учитывая ионный размер катионов, природный цеолит обладает предпочтительной сорбционной способностью к ионам Ca^{2+} (1,04 Å), Mg^{2+} (0,74 Å), Si^{2+} (0,39 Å), размеры которых меньше по сравнению с размерами катионов Ag^{+} (1,13 Å) и In^{3+} (0,92 Å). Это позволяет использовать природный цеолит месторождения Шанканай (Республика Казахстан) для очистки жидкой фазы КМ от катионов-примесей Ca, Mg, Si с одновременной концентрацией в ней ионов Ag^{+}, In^{3+}. Для этого необходимо определить условия процесса сорбции, которые соответствуют минимальному поглощению катионов Ag^{+} и In^{3+} природным цеолитом. В связи с вышеизложенным исследована сорбционная способность цеолита по отношению к катионам серебра (I) и индия (III) на модельной системе «природный цеолит–Ag^{+}–In^{3+}–H_2O». Процесс проводили при равной концентрации катионов Ag^{+} и In^{3+} (100 мг/л) в течение (5–60) мин. в интервале 25–60 °С. Заданную концентрацию катионов создавали путем введения в водный раствор расчетного количества азотнокислого серебра ($AgNO_3$) и индия ($In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$) квалификации «ч». Норму расхода природного цеолита изменяли от 0,5 до 3 г на 100 г серебро-, индийсодержащего раствора (Т : Ж). Остаточное содержание Ag и In после их сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

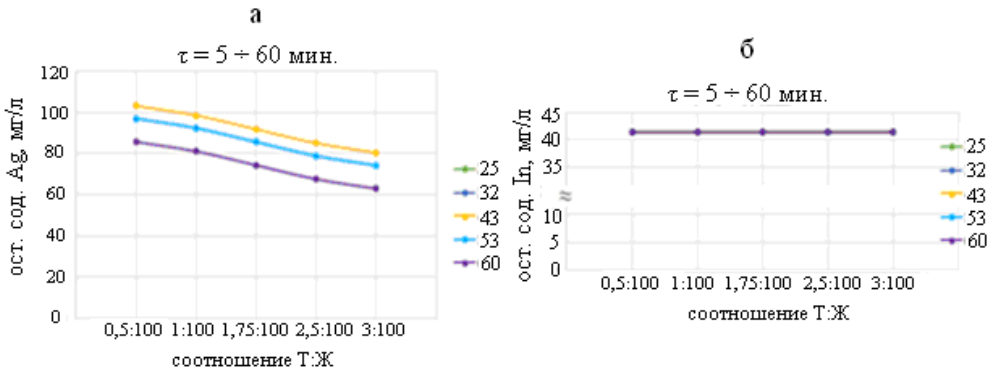


Рис. 1. *Влияние нормы сорбента на остаточное содержание катионов Ag^{+} (а) и In^{3+} (б) в жидкой фазе системы «природный цеолит–Ag^{+}–In^{3+}–H_2O»*

На рисунке 1 (а) приведены сорбционные кривые катионов Ag^+ в зависимости от нормы сорбента (Т : Ж), которые во всем исследуемом интервале времени для всех температур имеют практически прямолинейный характер. Выявлено, что с повышением расхода цеолита остаточное содержание катионов серебра в растворе уменьшается, соответственно степень их сорбции увеличивается. Низкая степень сорбции катионов Ag^+ достигается при соотношении Т : Ж = 0,5 : 100 для любой из исследуемых температур в интервале 5–60 мин. Однако повышение температуры увеличивает сорбционную способность цеолита. Наименьшая сорбция серебра (0–0,02 %) имеет место при Т : Ж = 0,5 : 100 и 25–32 °С за 5–10 мин. процесса.

Сорбционные кривые индия (III) от нормы сорбента носят прямолинейный характер (рис. 1б). При увеличении времени процесса до 60 мин. с одновременным повышением температуры соотношение Т : Ж не оказывает влияния на процесс сорбции, что отражается на рисунке единой зависимостью для любой температуры. При Т : Ж = 0,5 : 100 степень сорбции ионов In^{3+} равна 58,6 % и далее остается постоянной.

Анализ полученных данных показал, что в условиях одновременного присутствия катионов Ag и In при Т : Ж = 0,5 : 100 до 32 °С за 5–10 мин. катионы Ag^+ практически не сорбируются, а ионы In^{3+} частично поглощаются природным цеолитом. Исходя из полученных результатов следует, что природный цеолит можно применять для целенаправленной очистки КМ от катионов-примесей и для дальнейшего его переработки с получением солей Ag и In.

Список литературы

1. *Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.– М.: Мир, 1976.– 781с.*
2. *Баррер Р.М., Дубинин М.М., Цицишвили Г.В., Овчаренко Ф.Д., Кельцев Н.В., Тороченников И.С., Тарасевич Ю.И. Absorption and application in industry and environmental protection.– Elsevier: Amsterdam, 1999.*

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Д.В. Алексеев

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю.Г. Матейшина

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Россия, г. Новосибирск, xcel@list.ru

В последние годы активно ведется поиск твердых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью в широком интервале температур и различными носителями заряда. Больших успехов удалось достичь при переходе к композиционным твердым электролитам типа «ионная соль – инертная добавка», в которых значение проводимости сравнимо с жидкими электролитами. Открытие таких электролитов дало возможность создания твердотельных электрохимических устройств.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что в ряду нитритов щелочных металлов наибольшим значением ионной проводимости характеризуется нитрит цезия (10^{-5} См/см при 190 °С, $T_{пл}$ = 398 °С [1]), что позволяет рассматривать эту соль как перспективную для создания твердых композиционных электролитов. К основным требованиям, предъявляемым ко второму компоненту – инертной добавке – относят химическую стабильность, термическую стойкость и высокую удельную поверхность. Особый интерес вызывают различные углеродные материалы, что связано с их хорошо воспроизводимой и регулярной структурой, высокой удельной поверхностью, термической и химической стойкостью. Наиболее перспективными считаются наноалмазы, углерод-углеродные композиционные материалы, а также различные наноструктуры на основе углерода (углеродные нанотрубки, графитовые нановолокна). Среди них нами были выбраны ультрадисперсные алмазы, полученные детонационным методом (УДС, ФНПЦ «Алтай», $S_{уд.}$ = 340 м^2/г).

Основным фактором, характеризующим качественный композиционный материал, является наличие интерфейсов, свойства которых и определяют функцию композита. Введение в матрицу ионной соли $CsNO_2$ дисперсной химически инертной добавки $C_{наноалмаз}$ должен приводить к резкому изменению транспортных свойств соли. Следовательно, этот эффект может быть обусловлен специфическим взаимодействием добавки на дефектную структуру ионной соли в области контакта фаз $CsNO_2 - C_{наноалмаз}$. Первые результаты исследований транспортных свойств композитов $CsNO_2 - C_{наноалмаз}$ показали, что проводимость возросла на 2 порядка по сравнению с показателями чистой ионной соли. Дальнейшего увеличения проводимости можно ожидать вследствие улучшения смачиваемости поверхности инертной добавки нитритом цезия.

Для обеспечения хорошей смачиваемости между компонентами системы необходимо модифицировать поверхность наноалмаза, придав ей определенный функциональный покров. Физическая причина поверхностного взаимодействия в композитах $CsNO_2 - C_{наноалмазов}$ заключается в стремлении компонентов уменьшить свою поверхностную энергию за счет взаимодействия поверхностных ионов с ионами другой фазы. Также, стоит отметить, что при взаимодействии наноалмазного функционального покрова с ионами соли нитрита цезия происходит образование определенного типа дефектов (зависит от того, какие ионы соли связываются с поверхностными группами инертной добавки) в приповерхностном слое соли, которые образуют диффузный слой, обуславливающий ионную проводимость композита. Так как поверхность наноалмаза является полифункциональной – это затрудняет ее дальнейшее химическое модифицирование. Таким образом, полифункциональность поверхности вызывает необходимость унификации ее функционального покрова. Наиболее удобным способом создания одноименно заряженной функциональной поверхности является её окисление.

Целью данной работы является исследование транспортных свойств композиционных материалов состава $CsNO_2 - C_{наноалмаз}$ в зависимости от условий модификации инертной добавки. Также изучены свойства композитов, полученных при различных условиях окисления инертного компонента. Модификация наноалмазов проводилась методом жидкофазного окисления в смеси концентрированных $H_2SO_4 - HNO_3$, взятых в объемном соотношении 4 : 1. На основание проделанных исследований подобраны соответствующие условия функционализации, приводящие к максимальному повышению проводимости композиционного материала.

Список литературы

1. *Матейшина Ю.Г., Искакова А.А., Улихин А.С., Уваров Н.Ф. Транспортные свойства нитрита цезия // Электрохимия, 2015.– Т.51.– №7.– С.699–702.*

РАЗРАБОТКА СТЕКОЛ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕ ОКСИДОВ РЗЭ С КОМПЛЕКСОМ СПЕЦИАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Р.О. Алексеев, В.И. Савинков
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Сигаев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, alexeev-roma@mail.ru

Стекла, содержащие оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), характеризуются особыми оптическими и спектральными свойствами. Они стали неотъемлемой частью лазерной техники, волоконной оптики, оптоэлектроники, фотоники. Важное прикладное значение этих стекол в промышленности обусловливает необходимость непрерывного совершенствования их материаловедческой базы и технологии. Функциональные возможности подобных стекол связаны как с типом допирующего РЗЭ, так и с его концентрацией. Оксиды лантаноидов, обладая уникальными спектрально-люминесцентными, парамагнитными, оптическими характеристи-

ками, не являются стеклообразователями, слабо растворяются в матрице стекла, что неизменно ведет к технологическим трудностям получения материала с высокой физической и химической однородностью, что связано как с возросшей склонностью стекла к кристаллизации, так и с процессами сегрегации ионов РЗЭ. Разработчикам таких стекол всякий раз приходится находить компромисс между химическим составом основы стекла и модифицирующих добавок, предельной концентрацией допирующего элемента и технологическими параметрами синтеза материала.

Нами выбрана алюмоборосиликатная система с постоянной концентрацией оксида лантана 27 мол.% и определена область стабильного стеклообразования (рис. 1). Методика определения области стеклообразования основана на последовательном замещении одного из оксидов матрицы стекла на другие оксиды матрицы при фиксированном содержании остальных компонентов, варке стекла с выработкой в форму на разогретую металлическую плиту и грубого отжига. Полученные в области стеклообразования стекла отличались низкой вязкостью расплава, низкой кристаллизационной способностью и отсутствием кристаллических включений. Обнаружено, что склонность к фазовому разделению в данной системе не характерна для стекол с содержанием оксида бора более 30 мол.%. Однако, при концентрации оксида алюминия свыше 30 мол.% наблюдается интенсивная объемная кристаллизация образцов с основной кристаллической фазой $LaAl_{11}O_{18}$. Аналогичное явление наблюдается при концентрации оксида бора свыше 55 мол.% и низком содержании оксида алюминия (менее 12 мол.%). В этом случае доминирующей кристаллической фазой является $LaBO_3$. Значения плотности синтезированных в области стеклообразования образцов изменяются в пределах 3,84–4,17 г/см^3, показателя преломления в пределах 1,709–1,735, а коэффициента дисперсии – 50,9–57,7.

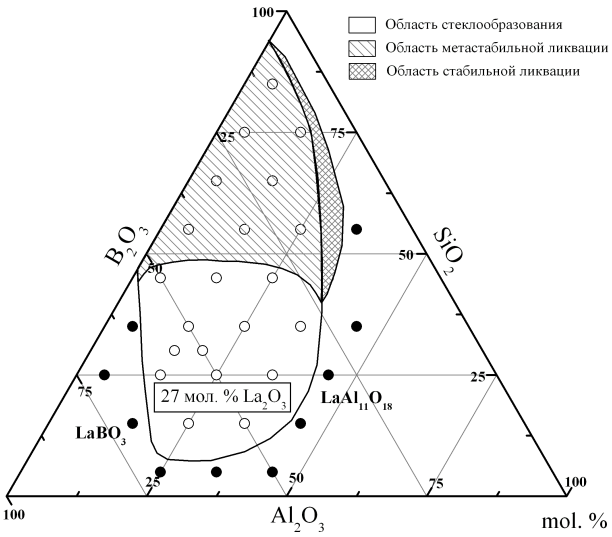


Рис. 1. *Диаграмма составов в системе Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2 с 27 мол.% La_2O_3*

Возможность широкого варьирования свойств стекол может быть продемонстрирована методом частичного или полного замещения оксида лантана на тот или иной оксид РЗЭ, что представляется перспективным для создания новых (не содержащих свинца) стекол с высоким показателем преломления и высоким коэффициентом дисперсии; магнитооптических стекол; стекол для волоконных лазеров и усилителей, поглощающих светофильтров и пр.

Таким образом, показана возможность устойчивого получения стекол в алюмоборосиликатной системе с 27 мол.% оксида лантана и предложен подход к варьированию основных свойств стекол таких как, плотность, показатель преломления, коэффициент дисперсии, а также особых свойств, относящихся к специальным областям применения, например, парамагнитные свойства для магнитооптических стекол и спектрально-люминесцентные свойства для лазерных стекол.

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИБРЕНОМ И ФЕРРОНОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.В. Алоферено
Научный руководитель – к.х.н., доцент, нс С.Л. Дидух

Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, aloferenko.regina@yandex.ru

Для концентрирования ионов цветных и тяжелых металлов широко используются сорбенты на основе кремнеземов. Для придания им индивидуальных аналитических свойств их поверхность модифицируют различными комплексообразующими реагентами [1]. Среди известных способов модифицирования кремнеземов наибольшей простотой выполнения процедуры характеризуется нековалентное модифицирование. Однако, прямое закрепление широкого круга водорастворимых сульфопроизводных органических реагентов невозможно из-за взаимного отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп реагента и поверхностных гидроксильных групп. Поэтому на поверхности SiO_2 необходимо создание промежуточного слоя, создающего положительный заряд. В качестве такого модификатора нами предложено использование 1,5-диметил-1,5-диазаундекаметилен полиметобромида (полибрен). Полибрен является нетоксичным реагентом, широко применяемым в медицине. Его закрепление на поверхности кремнезема может происходить за счет образования водородных связей между гидроксильными группами поверхности кремнезема и аминогруппами полибрена или за счет электростатических взаимодействий.

Для создания сорбентов с максимальной емкостью по отношению к извлекаемым ионам изучено влияние исходной концентрации полибрена и pH его растворов на сорбционную емкость по отношению к 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислоте (феррон).

Модифицированный полибреном кремнезем (SiO_2-полибрен) извлекает феррон в широком диапазоне pH 2–8. При исходной концентрации полибрена 6,7 ммоль/л сорбционная емкость сорбента по отношению к феррону составляет 29 мкмоль/г (рис. 1). С увеличением исходной концентрации полибрена в два раза пропорционально увеличивается сорбционная емкость SiO_2-полибрен и составляет 64 мкмоль/г. При дальнейшем увеличении исходной концентрации полиамина сорбционная емкость уже изменяется не столь значительно. Полученные экспериментальным путем изотермы имеют L-образный вид и описываются уравнением Ленгмюра. Максимальная адсорбционная емкость (Γ_m, мкмоль/г) и константа адсорбционного равновесия Ленгмюра (K, л/ммоль), найденные из графика зависимости $C_{равн}/CE = f(C_{равн})$ [2] при концентрации полибрена 6,7 ммоль/л равны 32 и 3,41; при 13,4 ммоль/л – 66 и 5,99; при 20,1 ммоль/л – 79 и 18,58, соответственно.

Изотермы сорбции феррона на SiO_2-полибрен, построенные при исходной концентрации полибрена 20,1 ммоль/л, в диапазоне pH 1–4, имеют идентичный вид и одинаковую сорбционную емкость по отношению к феррону, которая составила 78 мкмоль/г.

Кремнезем, последовательно модифицированный полибреном и ферроном, извлекает из водных растворов Al(III), Zn(II), Cd(II), Fe(III), Pb(II), Cu(II) и может быть применен для их группового концентрирования с последующим спектроскопическим определением.

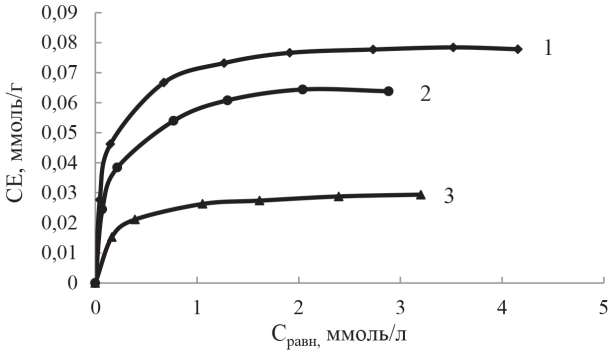


Рис. 1. *Изотермы сорбции феррона на SiO_2-полибрен: $C_{полибрена}$, ммоль/л: 6,7 (1); 13,4 (2); 20,1 (3)*

Список литературы

1. *Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов.– М.: Наука, 2007.– 320с.*
2. *Akolo S.A. // Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 2015.– V.5.– №3.– P.21–37.*

РОЛЬ ОБЕСЦВЕЧИВАТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТЕКЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ОСНОВЕ НЕКОНДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

И.И. Альбаева, Р.Ф. Хажиахметова
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, i.i.albaeva@urfu.ru

В последнее время остро стоит проблема ресурсо- и энергосбережения. Стекольная отрасль не является исключением. В массовом производстве стеклянных изделий целесообразно использовать недорогие сырьевые материалы, которые имеют высокое содержание примесей железа [1].

Модифицирование составов стекол обесцвечивателями эффективно изменяет коэффициент светопропускания и долю двухвалентного железа. Таким образом, проблема разработки составов стекол и шихт на основе некондиционного сырья для стекольного производства является актуальной и своевременной.

Целью работы является изучение возможности использования местных сырьевых материалов в производстве тарного и листового стекол с применением обесцвечивателей.

Синтез стекол осуществляли в лабораторных условиях в корундовых тиглях. Во время синтеза шихтная смесь выдерживалась при температуре 1450 °С в течение 3 часов. После получения однородного расплава проводили отлив заготовки в виде плоской пластины круглой формы, после чего образцы отжигали в муфельной печи при 560–580 °С (в зависимости от состава). Образцы прямоугольной формы в количестве 29 шт. были вырезаны, отшлифованы и отполированы, имели плоскопараллельные поверхности при толщине 4 мм.

В работе использовались некондиционные сырьевые материалы: кварцевый песок второго Каменск-Уральского месторождения и кварцевый песок (п.г.т. Торковичи Ленинградской области), известняк Сосновского месторождения, доломит (ГОК Крылосово, г. Первоуральск), полевошпатовый концентрат (ПШК) Вишневогорского ГОК. Также использовались сода кальцинированная (г. Березники), сульфат натрия (ОАО «Волжский Оргсинтез»). В качестве обесцвечивателей шихту модифицировали оксидом церия и калиевой селитрой.

На рисунке 1 представлен график зависимости показателя основности от массового содержания обесцвечивателей.

В данной работе предлагаются технические корректировки ОВП (окислительно-восстановительного потенциала) и оптических характеристик стекла, заключающие в следующем: при неизменной температуре варки одновременное использование сырья с большой концентрацией оксидов железа (в доломите – до 0,2 мас.%, в песках – 0,19 мас.%, в известняке – 0,12%) и обесцвечивателей системы CeO_2-K_2O приводит к улучшению светопропускания листового стекла при $\lambda = 750$ нм от 84% до 88% с минимальным содержанием CeO_2 (0,1%) и K_2O (1,0%) и до 91,7% с максимальным содержанием CeO_2 (1%) и K_2O (2%). Количество обесцвечивателей зависит от химического состава шихты по коли-

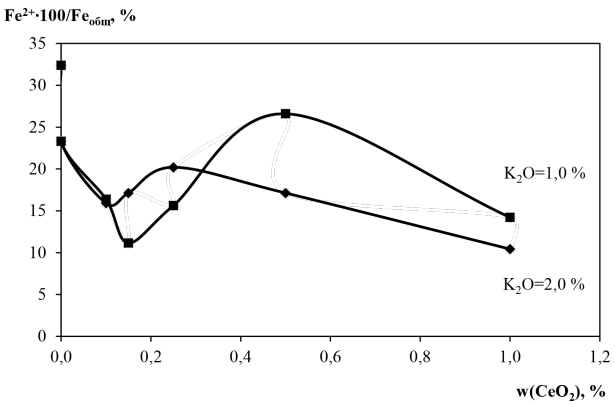


Рис. 1. *Изменение показателя основности от массового содержания обесцвечивателей в листовом стекле*

честву оксида железа в стекле.

Данные стекла относят к трудно обесцвечивающим (показатель основности <18%); Fe_2O_3 [2] в песке <0,15–0,20 мас.%.

Следует отметить, что впервые исследован механизм обесцвечивания стекломассы из некондиционных сырьевых материалов с большим содержанием оксида железа путем создания окислительной атмосферы добавкой системы «калиевая селитра – оксид церия» для смещения равновесия $FeO \leftrightarrow Fe_2O_3$ вправо.

Список литературы

1. *Альбаева И.И., Власова С.Г. // Стекло и керамика, 2016.– №10.– С.10–14.*
2. *Федорова В.А. // Стекло мира, 2012.– №5,6.– С.153–155.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА

Е.С. Алюков, И.Ю. Новоселов
Научный руководитель – ассистент И.Ю. Новоселов

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

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются технологии на основе наноразмерных порошков. Нанопорошки Y_2O_3 и циркония ZrO_2 широко применяются в различных отраслях промышленности: от изготовления высокотемпературной керамики до производства жаростойких эмалей и пигментов.

Наиболее распространенными технологиями получения наноразмерных оксидов являются лазерная сублимация, химическое осаждение, гидротермальный метод и золь-гель технология, к недостаткам которых следует отнести: многостадийность, высокую продолжительность процессов, низкую производительность, необходимость использования большого количества химических реагентов, неоднородное распределение фаз в порошках, высокую себестоимость. В то же время, для получения оксидных нанопорошков перспективным является плазмохимический синтез из водных нитратных растворов (ВНР) с преимуществами: одностадийность, высокая скорость процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, компактность технологического оборудования. Однако плазменная обработка только ВНР из-за высоких энергозатрат (до 4,0 кВт•ч/кг) [1] не находит широкого применения, а существенно снизить энергозатраты и повысить производительность возможно путем введения органического компонента в состав ВНР.

На первом этапе работы был произведен расчет оптимальных составов водно-органических нитратных растворов (ВОНР) на основе ацетона и ВНР иттрия (цирконила). Для этого были определены значения низшей теплотворной способности при различной массовой доле ацетона в ВОНР. Учитывая, что жидкими горючими композициями считают композиции с низшей теплотворной способностью свыше 8,4 МДж/кг [2], в качестве оптимальных приняты следующие составы ВОНР:

- ВОНР-1: [31 %масс. C_3H_6O : 35 %масс. H_2O : 34 %масс. $Y(NO_3)_3$];
- ВОНР-2: [32 %масс. C_3H_6O : 43 %масс. H_2O : 25 %масс. $ZrO(NO_3)_2$].

Также для определения оптимальных режимов исследуемого процесса изучалось влияние массовой доли воздушного плазменного теплоносителя на адиабатическую температуру горения ВОНР. Считается, что полное сгорание таких растворов наблюдается у композиций, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200 °С [1], важно, что данная температура исключает образование в конденсированной фазе углерода, обеспечивая чистоту порошков. В качестве оптимальных приняты следующие соотношения воздух – ВОНР:

- 69 % масс. воздух : 31 % масс. ВОНР-1;
- 72 % масс. воздух : 28 % масс. ВОНР-2.

Эксперименты проводились с использованием плазменного стенда на базе высокочастотного генератора. Синтезированные оксидные порошки отправлялись на анализ. Для исследования основных параметров полученных порошков проводились электронная микроскопия, БЭТ анализ, рентгенофазовый анализ. Полученные результаты сравнивались с данными по параметрам порошков оксидов иттрия и циркония, полученных плазмохимическим синтезом из ВНР (т.е. без добавления органического компонента). Из анализа представленных данных следует, что порошки, полученные плазмохимическим синтезом из ВОНР сравнимы по ряду параметров (размер ОКР, площадь удельной поверхности) с порошками, синтезированными из ВНР. Однако имеется ряд расхождений (в частности фазовый состав). При этом включение органической компоненты в состав растворов ВНР приводит к увеличению производительности по порошкам в 2,5–4 раза и снижению энергозатрат на получение 1 кг порошков в 5–8 раз.

Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что плазмохимический синтез оксидов иттрия и циркония из ВОНР является энергоэффективным способом получения наноразмерных порошков, который может быть использован для получения оксидных наноразмерных порошков других металлов.

Список литературы

1. *Новоселов И.Ю., Подгорная (Шахматова) О.Д., Шлотгауэр Е.Э., Каренгин А.Г., Кокарев Г.Г. Плазменная утилизация и магнитная сепарация модельных отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Известия вузов. Физика, 2014.– Т.57.– №2/2.– С.26–30.*
2. *Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов.– М.: Химия, 1990.– 304с.*

ИЗУЧЕНИЕ МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.А. Антипинская[1], Б.В. Политов[2]
Научный руководитель – мл. науч. сотрудник К.Ю.Чесноков[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, rector@urfu.ru

[2]Институт химии твердого тела УО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, chesnokovuroran@gmail.com

На сегодняшний день переход к экологичному способу производства электроэнергии считается одним из наиболее актуальных вопросов, стоящих перед мировым сообществом. Уже существующей и развивающейся альтернативой технологиям, основанных на использовании природного углеводородного сырья, является водородная энергетика. Ключевой аспект данной отрасли – топливные элементы (ТЭ) – высокоэффективные электрохимические конвертеры энергии газообразного водорода в электричество. Твердооксидные ТЭ (ТОТЭ), работающие при высоких температурах, обладают целым рядом преимуществ перед своими низкотемпературными аналогами, а потому, разработка материалов для компонентов ТОТЭ является важной научно-технической задачей. В данной работе рассматриваются вопросы создания и совершенствования катодных материалов ТОТЭ.

Твердые оксиды со структурой перовскита являются одними из наиболее перспективных материалов катода для их практического применения в ТОТЭ. Ферриты лантана-стронция (La, Sr) $FeO_{3-\delta}$ являются подходящими оксидными соединениями для данной технологии благодаря высокому уровню электронной и ионной проводимости. Более того, широкий диапазон термобарической стабильности ферритов позволяет собрать на их основе ТОТЭ с симметричными электродами, что позволяет существенно упростить конструкцию устройства и сделать его надежнее. Однако эти соединения имеют некоторые недостатки, такие как структурное разупорядочение и высокие значения коэффици-

ента термического и химического расширения. Допирование различными катионами металлов позволяет варьировать в широком диапазоне функциональные физико-химические характеристики вышеупомянутых оксидов. Настоящая работа посвящена изучению марганец-замещенных ферритов лантана-стронция.

В рамках проведенного исследования были синтезированы сложные оксиды состава $LaSr_2(Fe_{1-x}Mn_x)_3O_{9-\delta}$, где x=0, 0,1, 0,17, 0,33 глицин-нитратным методом. Однофазность синтезированных ферритов была установлена при помощи рентгенофазового анализа. Полученные дифрактограммы были проиндексированы в рамках кубической пространственной группы *Pm3m*. Рентгеноструктурный анализ показал, что с ростом содержания марганца геометрические размеры элементарной ячейки уменьшаются, что может быть объяснено меньшими размерами атомов марганца по сравнению с атомами железа. Общая и электропроводность образцов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе была измерена четырех контактным методом на постоянном токе. Показано, что все образцы термодинамически стабильны в сильно восстановительной атмосфере, близкой к таковой на аноде ТОТЭ. Измерения Термо-ЭДС в аналогичных условиях подтвердили смену типа проводимости при низких давлениях кислорода. Теоретический анализ проводимости показал, что её отдельные компоненты сложным образом зависят от катионного состава, наилучшие параметры ионного и электронного переноса достигнуты для состава с x=0,17. Для всех исследованных ферритов определена ширина запрещенной зоны. Установлено, что при x=0,17 она является наименьшей, что подтверждает сделанные ранее выводы и позволяет рассматривать этот оксид в качестве материала электродов ТОТЭ.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ПЕНОСТЕКЛА

В.Т. Бадретдинова, Т.А. Серых
Научный руководитель – к.т.н., ст. преподаватель В.А. Кутугин

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

В России, особенно в Сибирском Федеральном округе, очень суровый климат. Больше полугода держится преимущественно отрицательная температура. В таких условиях теплоизоляционные материалы безусловно являются востребованными. Сейчас на рынке представлен огромный спектр теплоизоляционных материалов: органические – разнообразные полимеры, например, пенополистирол, неорганические – минеральная вата и изделия из неё, а также смешанные, например, полистиролбетон. Но стоит сказать, что в современных реалиях, органические теплоизоляционные материалы уступают по многим характеристикам неорганическим. Пенопласт, например, выделяет ядовитые вещества, когда горит, разрушается, когда на него действует ультрафиолетовое излучение. А пенополиуретан начинает тлеть при воздействии огня. Поэтому переход на высокоэффективные неорганические материалы, такие как гранулированное пеностекло, является оправданным и необходимым. Оно экологически безопасно, так как не выделяет никаких вредных веществ.

Пеностекло имеет богатую историю: академик И.И. Китайгородский первым в мире упомянул еще в 1932 году о пеностекле как о строительном теплоизоляционном материале [1].

Гранулированное пеностекло классическим способом получают из специально сваренного стекла или стеклобоя определённого химического состава. Для получения пеностекла используют углеродистые газообразователи, которые вступают в реакцию с компонентами стекла и приводят к вспениванию системы.

Применение специально сваренного стекла ведет к удорожанию продукта, тогда как основная масса отходов разносортного стеклобоя остается не использованной [2].

Целью нашей работы была разработка технологии гранулированного пеностекла, позволяющая использовать любой стеклобой для получения эффективного продукта. Для достижения данной цели в качестве газообразователя в нашей работе использовалось жидкое стекло – водный раствор силиката натрия.

Задачей данного исследования было подо-

брать состав и режим обжига для получения материала с наименьшей плотностью и с однородной пористой структурой.

Для проведенных исследований нами был выбран смешанный стеклобой тарного и оконного стекол, размолотый до удельной поверхности 150–200 м^2/кг. Было выбрано четыре экспериментальных состава, в которых варьировалось соотношение компонентов. В трех составах менялся процент жидкого стекла от 17,8 до 22,3 %мас. В одном в качестве газообразователя использовался глицерин в количестве 1,5 %. Содержание воды в использованном жидком стекле составляло 55 %, силикатный модуль равен трем.

Компоненты смеси тщательно перемешивались в быстроходном смесителе, затем из нее формовались образцы в виде цилиндров в пресс-форме с диаметром 11,8 мм при удельном давлении 3,5 МПа. Далее образцы сушились до абсолютной влажности <2 %мас. и подвергались термической обработке при температуре 850 °С.

В результате проведенных исследований состав с глицерином показал себя неудовлетворительно – давал плотноспеченную гранулу с небольшими пористыми областями, в дальнейших исследованиях глицерин не использовался. Оптимальным был выбран состав с 20 % содержанием жидкого стекла. На следующем этапе исследовали влияние времени выдержки на макроструктуру. Наилучшие результаты достигнуты нами при выдержке 30 минут, плотность гранул составила 200–250 кг/м^3.

На основе проведенных исследований подобран состав для получения пеностекольного гранулята и выбран температурный режим обжига.

Список литературы

1. *Китайгородский И.И., Кешинян Т.Н. Пеностекло. Промстройиздат, 1953.– С.10–12.*
2. *Казьмина О.В. Основы технологии пеностеклокристаллических материалов из кремнеземистого сырья при температурах 800–900 °С // Техника и технология силикатов, 2010.– №2.*

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Si_3N_4 МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

И.А. Бардовский, А.О. Абрамов

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aoa4@tpu.ru

В настоящее время керамические материалы на основе нитрида кремния получают широкое распространение в аэрокосмической, металлургической, химической, электронной и других областях промышленности благодаря сочетанию целого ряда свойств: повышенная механическая прочность и трещиностойкость, высокая износостойкость, химическая инертность и стойкость к окислению, высокая рабочая температурная (до 1700 °С), низкий коэффициент термического расширения [1]. Но высокие эксплуатационные свойства керамики на основе нитрида кремния достигаются только в плотноспеченном материале. В связи с этим перспективным способом получения керамики на основе Si_3N_4 является метод искрового плазменного спекания (SPS), основанный на совместном воздействии на порошковый материал импульсного постоянного тока и механического давления [2].

В работе применялся микропорошок нитрида кремния с долей α-фазы не менее 93 %. Для интенсификации процесса спекания были подобраны активирующие добавки, обеспечивающие в сочетании с кремнеземом образование жидкой фазы и, как следствие, протекание процесса растворения-осаждения нитрида при спекании. В таблице 1 представлены составы приготовленных порошковых смесей. Подсчет количества вводимой добавки основывался на диаграммах состояния систем «добавка-SiO_2», а именно подбиралось эвтектическое соотношение компонентов с учетом, что весь кислород в порошке нитрида кремния связан в SiO_2. Порошки смешивались в планетарной мельнице в течение 5 минут в среде изопропилового спирта с последующим выпариванием растворителя.

Таблица 1. Составы смесей

№ состава	Содержание компонента, % масс.				
	Si_3N_4	Y_2O_3	MgO	AlN	Al_2O_3
1	100	–	–	–	–
2	97,54	2,46	–	–	–
3	99,07	–	0,93	–	–
4	86,19	5,19	–	8,62	–
5	92,04	5,54	–	–	2,42

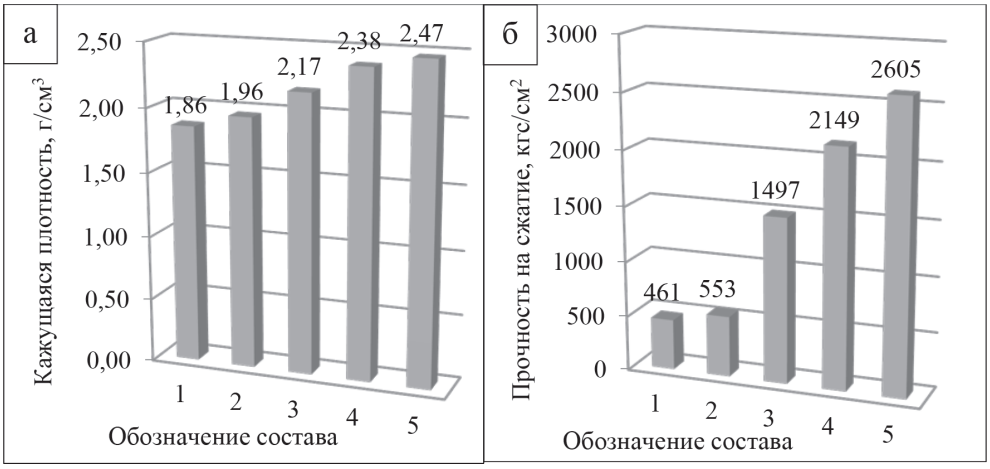


Рис. 1. *Влияние состава смеси характеристики образцов: а – кажущаяся плотность; б – прочность на сжатие*

Образцы всех составов спекались в графитовых формах по одинаковому режиму: максимальная температура – 1500 °С, выдержка – 15 минут, давление – 60 МПА, скорость нагрева – 200 °С/мин. В ходе обжига образца состава 1, не содержащего активирующих добавок, не наблюдалась его усадка, что может свидетельствовать об отсутствии спекания. Усадка в образцах 2–5, вероятно, связана с образованием жидкой фазы, через которую и протекали процессы растворения-осаждения нитрида с возможным полиморфным превращением $\alpha\text{-}Si_3N_4 \rightarrow \beta\text{-}Si_3N_4$.

Для оценки процесса спекания определялись такие характеристики образцов, как кажущаяся плотность и предел прочности на сжатие. Результаты представлены на рисунке 1.

Наибольшая величина плотности и прочности установлена для образцов составов 4 и 5. Вероятно, столь значительное повышение характеристик спеченного материала связано с наличием в составе алюминия. Это делает возможным образование сложной фазы сиалона, которая формируется путем одновременной равнозначной замены Si–N на Al–O и наиболее часто описывается формулой $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$. Установлено [3], что образование сиалоновых фаз в процессе спекания способствует уплотнению материалов на основе нитрида кремния, равномерно распределяясь в межзеренном пространстве.

Список литературы

1. *Красильников В.В. // Стекло и керамика, 2014.– №1.– С.17–19.*
2. *Федосова Н.А. // Стекло и керамика, 2014.– №4.– С.27–31.*
3. *Лысенков А.С. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук Москва: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2014.– 139с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАНЕСЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ НА СТАЛЬ 12Х18Н10Т И ФТОРОПЛАСТ-4

А.А. Барышников, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Пустовалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rts.gsd1997@gmail.com

В настоящее время металлические порошки находят широкое применение в различных областях, в том числе в технологиях очистки воды и медицине. В работах [1, 2] были показаны бактерицидные свойства медных порошков, полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП). Установлено, что воздействие медных поверхностей на бактерии происходят в два этапа: первый представляет собой прямое взаимодействие между поверхностью и наружной мембраной бактерий, в результате чего мембрана разрушается. Второй связан с отверстиями во внешней мембране, через которые клетка теряет жизненно важные питательные вещества и воду, что приводит к общему ослаблению клетки. Благодаря этому медный порошок можно использовать в качестве антисептика, но закреплять наноразмерные частицы на носителе затруднительно. В работе [3] показано, что при осуществлении ЭВП рядом с подложкой, часть металла напыляется на нее.

Целью данной работы является исследование порошков меди, полученных ЭВП, и изучение возможности напыления порошка на подложки из стали 12Х18Н10Т и фторопласта-4.

Получение медных порошков и их напыление производили на установке, схема которой приведена на рисунке 1. Описание работы установки приведено в работе [4].

Для экспериментов использовали медную проволоку диаметром 0,3 мм. Емкость конденсаторной батареи составляла 2,4 мкФ, напряжение ее заряда – 25 кВт. Длина взрываемого прово-

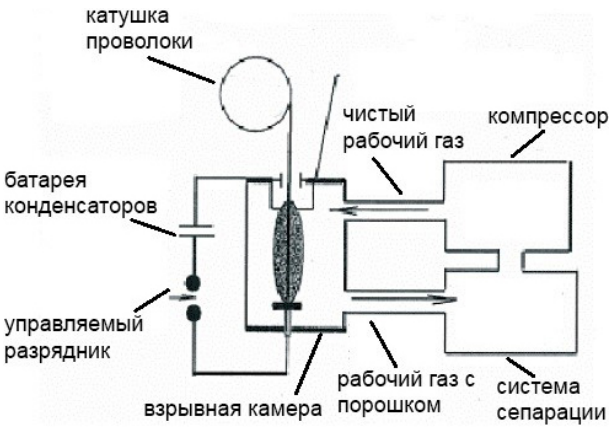


Рис. 1. *Схема установки для получения (напыления) медных порошков*

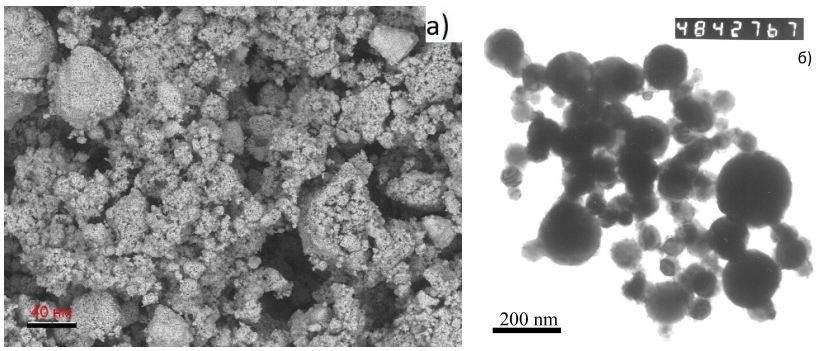


Рис. 2. *Фотографии медных порошков: а) сканирующая электронная микроскопия; б) просвечивающая электронная микроскопия*

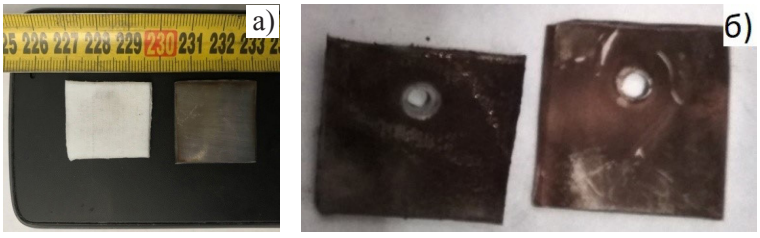


Рис. 3. *Фотографии подложек: а) исходные, б) результат напыления*

дника – 100 мм. Все эксперименты осуществлялись в среде аргона.

Для напыления подложку располагали непосредственно под проводником с зазором 5 мм.

На рисунке 2 представлены фотографии медных порошков, полученных с помощью электронного микроскопа. Порошок состоит их частиц размером от 40 нм до 5 мкм.

На рисунке 3 приведены фотографии исходных подложек и результатов напыления.

Полученные порошки меди и подложки исследовались на возможность подавления роста культуры *EscherichiaColi* (кишечная палочка). Результат показал, что на порошках и в зоне вокруг них радиусом 5 мм наблюдается подавление роста бактерии. На пластинах, с нанесёнными на их поверхности частицами меди, подавление роста происходит только на самой поверхности.

Список литературы

1. *Cooksey D.A. // FEMS Microbiology Reviews, 1994.– Vol.14.– №4.– P.381–386.*
2. *Ильин А.П., Боев С.Г., Плотников В.М. патент RUS 2123329 от 20.12.1998.*
3. *Бакларь В.Ю., Терехов А.Ю., Кускова Н.И. // Электронная обработка материалов, 2011.– Т.47.– №6.– С.29–34.*
4. *Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В., Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.– 196с.*

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ АКТИВНЫХ ЗОН ИСТОЧНИКОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.А. Белов[1,2], О.О. Шичалин[1,2], Е.Б. Модин[1,2], В.О. Главинская[1], А.Д. Номеровский[1]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.К. Папынов[1,2]

[1]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

[2]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159, chemi@ich.dvo.ru

Исследование ориентировано на разработку альтернативных решений по разработке новых твердотельных минералоподобных матриц, пригодных для прочной иммобилизации радиоцезия (^{137}Cs) и предназначенных в качестве альтернативной замены ^{137}CsCl – наполнитель активных зон источников ионизирующего гамма-излучения (ИИИ) [1].

В работе предложен современный способ синтеза высокопрочных алюмосиликатных керамических матриц, пригодных для прочной иммобилизации радионуклидов цезия. Исключительное качество матриц обеспечено передовыми возможностями технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [2], основанной на высокоскоростной консолидации алюмосиликатной шихты (цеолиты), содержащей адсорбированные радионуклиды, в термодинамически стабильную керамику или стеклокерамику (см. табл.). Исследования описывают ранее не изученные особенности ИПС консолидации природных и синтетических порошков цеолитов, в

Сорбционная емкость по Cs	~25 масс.%
Прочность при сжатии	~500 МПа
Истинная плотность	99,8% от теор.
Скорость выщелачивания по Cs	$<10^{-5}$–10^{-6} г/см^2•сут
Дозировка по уд. активности (разброс не более)	±5%

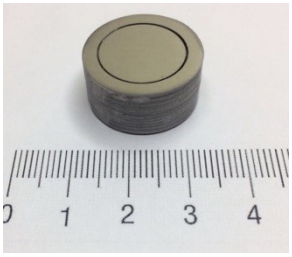


Рис. 1. *Эксплуатационные характеристики стеклокерамической матрицы для активной зоны ИИИ-закрытого типа и общий вид прототипа данного изделия, полученного по технологии ИПС*

том числе сорбционно-насыщенных имитатором радиоцезия, а также включают новые фундаментальные знания о кинетики их уплотнения и специфики фазообразования под воздействием искрового плазменного разогрева. Установлены оптимальные технологические режимы ИПС, на основе которых успешно получены высококачественные керамические и стеклокерамические матрицы на основе различных цеолитов высокой теоретической плотности (98,5–99,8 %), механической прочности при сжатии (~500 МПа), содержащие до 25 масс. % цезия, с низкими скоростями их выщелачивания ($<10^{-5}$–10^{-6} г/см•сут). Оценены иммобилизационные характеристики и определена степень гидролитической стойкости полученных матриц к выщелачиванию имитатора радиоцезия. Установлена специфика фиксации цезия в объеме получаемых матриц на основе цеолитов, в зависимости от кинетики твердофазных превращений в искровом плазменном разогреве.

Кроме этого, впервые предложен способ изготовления прототипа изделия ИИИ, подобного марки RSL производимой ПО «Маяк» (г. Озерск) [1], в виде одностадийной ИПС формовки цезий содержащей стекломатрицы в стальной оболочке (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект номер 17-03-00288 «А»).

Список литературы

1. *Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В. Источники гамма-излучения с цезием-137: свойства, производство, применение.– Озерск: Маяк, 2013.– 231с.*
2. *Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Chapter in a Handbook of Advanced Ceramics Mater. Appl. Process. Prop., 2nd ed. Publ.: Elsevier Inc, 2013.– P.1149–1178.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЫ-УНОСА СЕВЕРСКОЙ ТЭЦ

Е.О. Белякова, Д.Е. Перемитина
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

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

Зола-уноса представляет собой тонкодисперсный порошок, состоящий, как правило, из частичек размером от долей микрона до 0,16 мм. В результате сжигания твердого топлива на Северской ТЭЦ образуется зола, которая улавливается электрофильтрами, после чего в сухом состоянии отбирается на производственные нужды, либо вместе с водой и шлаком отправляется на золоотвал.

Зола находит широкое применение для изготовления строительных конструкций в качестве наполнителя, а также как вяжущее вещество. Данным материалом можно заменить цемент при производстве товарных бетонов, строительных растворов и готовых изделий, выпускаемых строительными комбинатами.

Целью данной работы является определение фракционного состава золы-уноса, разделение ее в тяжелых жидкостях, а также определение несгоревших частиц угля (недожога) в каждой фракции.

Фракционный состав золы определялся рассевом на ситах и представлен на рис. 1.

Как видно из графика, состав золы представлен частицами менее 150 мкм, выход которых составляет 95,4 %, при этом содержание частиц менее 40 мкм – 46,7 %.

Следующий этап исследования заключался в определении тяжелой (ТФ) и легкой (ЛФ) фракций, содержащихся в золе. Навеска золы помещалась в воронку с краном, куда наливалась тяжелая жидкость. В качестве тяжелой жидкости использовался бромоформ плотностью 2,96 г/см^3; бромоформ, разбавленный этиловым спиртом до плотности 2,04 г/см^3; тетрахлорметан плотностью 1,60 г/см^3. Содержимое воронки тщательно перемешивается и оставляется в покое. По истечении небольшого промежутка времени частицы, имеющие плотность больше плотности тетрахлорметана (или бромоформа), осаждаются на дне воронки и их осторожно удаляют через кран на фильтровальную бумагу, а затем тщательно промывают этиловым спиртом, сушат и взвешивают. Частицы, всплывшие

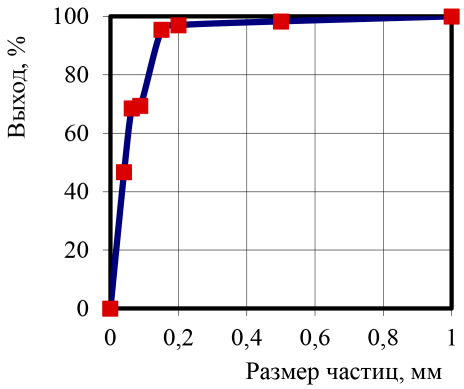


Рис. 1. *Фракционный состав золы*

на поверхность тетрахлорметана (или бромоформа), также удаляются через кран на другую фильтровальную бумагу, промываются этиловым спиртом и взвешиваются. Полученные данные представлены в табл. 1.

Из полученных результатов видно, что плотность частиц, содержащихся в золе, находится в интервале 1,60–2,04 г/см^3 и составляет 94,46 %.

Дальнейшие исследования проводились для определения количества несгоревшего угля в каждой фракции. Для этого образцы каждой фракции прокалили в муфеле в течение 4-х часов при температуре 800 °С, после чего определили потерю массы навески.

Таблица 1. Разделение золы в тяжелых жидкостях

Плотность тяжелых жидкостей, г/см^3	Масса навески, г	Выход, %
>2,96	0,14	3,233
2,04–2,96	0,09	2,079
1,60–2,04	4,09	94,457
<1,64	0,01	0,231

Полученные результаты показывают, что наибольшее количество недожога 28,3–32,7 % содержится во фракции от 0,063 до 0,2 мм, а самое меньшее количество несгоревшего угля 11,7 % присутствует во фракции меньше 0,04 мм.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что общий недожог в золе-уноса составляет 23,1 %.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

И.О. Беляченков
Научный руководитель – к.т.н. Н.Е. Щеголева

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио 17

Стремительное развитие многих областей промышленности, в том числе авиастроения, диктует новые требования к применяемым материалам, так как необходимо обеспечить работоспособность ответственных узлов конструкций в условиях воздействия высоких температур, агрессивных сред, высоких механических нагрузок.

Особое внимание уделяется материалам, применяемым в узлах трения (в частности, материалам подшипников), к которым предъявляются повышенные требования по трибологическим характеристикам.

Наиболее перспективны в данной области керамические материалы, в частности, материалы на основе нитрида кремния [1], которые отличаются высокими показателями прочности, твердости, трещиностойкости, способностью к стабильной работе при высоких температурах [2]. Также нитридокремниевая керамика обладает низким коэффициентом трения и малым удельным весом, что делает этот материал перспективным с точки зрения создания на его основе таких узлов трения, как подшипники газотурбинных двигателей [3].

Однако получение плотноспеченных изделий из нитрида кремния затруднено в силу ковалентного характера связей данного соединения [4]. Поэтому возникает необходимость введения в состав нитридокремниевой керамики спекающих добавок. Роль спекающих добавок заключается в образовании жидкой фазы, которая требуется для осуществления жидкофазного спекания (рис. 1). Наиболее распространены оксидные спекающие добавки.

Весьма перспективным направлением в создании нитридокремниевых керамик для изготовления подшипников является введение в состав модифицирующих добавок, выступающих в роли твердой смазки и снижающих таким

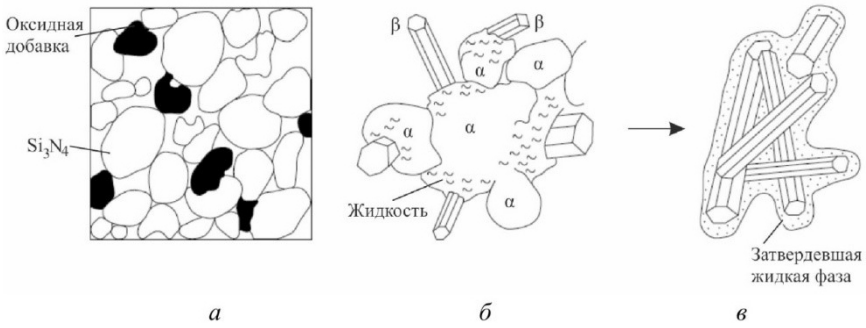


Рис. 1. *Схема жидкофазного спекания нитридокремниевых материалов*

образом трение. В качестве таких добавок могут быть использованы, например, углеродные нанотрубки и нитрид бора.

В работе методом горячего прессования получены образцы керамических материалов на основе нитрида кремния с относительной плотностью до 100%, экспериментально доказано положительное влияние спекающих добавок в системах Si_3N_4–Al_2O_3–Y_2O_3, Si_3N_4–Al_2O_3–Y_2O_3–MgO, Si_3N_4–Al_2O_3–CeO_2 на уплотнение материала во время спекания.

Установлено, что при введении в состав материала добавки MgO фазовый переход α-Si_3N_4 в β-Si_3N_4 при температуре спекания 1800 °C затруднен. Повышение температуры горячего прессования до 1900 °C способствует полному переходу нитрида кремния в β-фазу.

Показано, что полученные керамические материалы имеют высокий уровень физико-механических свойств (микротвердость и коэффициент трещиностойкости K_{1C} достигают 18 МПа и 8,9 МПа•м$^{1/2}$, соответственно), что делает их перспективными для дальнейших исследований и отработки технологических параметров получения.

Экспериментально показана принципиальная возможность снижения коэффициента трения нитридокремниевой керамики за счет введения модифицирующих добавок многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и BN. Бóльший эффект наблюдается при использовании МУНТ.

Список литературы

1. *Komeya K., Tatami J. Seeds innovation and bearing applications of silicon nitride ceramics // Key Engineering Materials.– Trans Tech Publications, 2007.– T.352.– C.147–152.*
2. *Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Сметкин А.А. Перспективные композиционные и керамические материалы. Учеб. пособие.– Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013.– 276с.*
3. *Ю.С. Елисеев, С.А. Колесников и др. «Неметаллические КМ в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей».– Москва, изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007.*
4. *Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии, 1995.– Т.64.– №4.– С.311–329.*

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd–M (M–Sn, Ga) НАНОЧАСТИЦ

И.С. Бондарчук
Научный руководитель – д.ф-м.н., профессор И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ivanich_91@mail.ru

В последнее время одним из интересных направлений в создании нанесенных каталитических систем является использование материалов на основе биметаллических наночастиц. Варьированием соотношения металлов в биметаллических наночастицах можно регулировать активность и селективность таких систем. В этом плане особый интерес представляют би-

металлические системы на основе палладия. Наиболее перспективным представляются нанесенные системы, содержащие олово и галлий в качестве второго металла, что обусловлено возможностью формирования широкого спектра интерметаллических соединений и широкими перспективами применения в гетерогенном катализе. Нанесенные системы на основе биметаллических Pd–Sn и Pd–Ga наночастиц проявляют высокую активность и селективность в различных каталитических процессах. Например, одним из перспективных подходов к использованию Pd–Sn биметаллических систем является их применение в селективном гидрировании 1,3-бутадиена, каталитическом удалении нитратов из сточных вод. В свою очередь Pd–Ga биметаллические системы могут быть использованы в селективном гидрировании ацетилена в этилен, синтезе метанола.

Как известно, эффективность нанесенных систем определяется химическим составом, структурой предшественника нанесенного металла и распределением металлической фазы на поверхности носителя. Применение объемных металлорганических комплексов, например, ацетилацетонатов металлов, способствует получению высокодисперсных наночастиц за счет большой площади требуемой адсорбционной площадки, что препятствует посадке металлических центров близко друг к другу. В качестве предшественников для получения нанесенных систем на основе биметаллических Pd–Sn и Pd–Ga наночастиц представляет интерес использование ацетилацетонатных комплексов $Pd(acac)_2$, $Sn(acac)_2Cl_2$ и $Ga(acac)_3$, что обусловлено возможностью формирования более высокой дисперсности активного компонента по сравнению с предшественниками на основе неорганических солей металлов. Данный подход можно применить для формирования биметаллических частиц нанометрового масштаба на поверхности носителя. Таким образом, задача разработки новых методик синтеза нанесенных биметаллических наночастиц, содержащих палладий, с добавками олова и галлия разложением ацетилацетонатных предшественников является актуальной.

Цель настоящей работы состояла в разработке методики получения и формирование моно-Pd и биметаллических Pd–M (M–Sn, Ga) наночастиц на поверхности носителя γ-Al_2O_3. Моно- и биметаллические наночастицы синтезировали путем пропитки носителя γ-Al_2O_3 ($S_{уд}$ = 335 м^2/г; $V_{пор}$ = 0,44 см^3/г) в многократном избытке растворителя заданными количествами $Pd(acac)_2$, $Sn(acac)_2Cl_2$, $Ga(acac)_3$, предварительно растворенных в толуоле с последующим отгонкой избытка растворителя. Термическое разложение соответствующих металлорганических предшественников, адсорбированных на поверхности γ-Al_2O_3, проводилось в атмосфере аргона при 500 °C в течение 2 ч. Окислительно-восстановительные обработки включали стадии прокаливания в атмосфере кислорода при 350 °C в течение 2 ч., удаления кислорода продувкой потоком аргона при 18 °C в течение 0,5 ч. и восстановления в атмосфере водорода при 500 °C в течение 2 ч. Суммарное массовое содержание Pd и второго металла (M–Sn, Ga) оставалось постоянным и составляло 1,2 % масс., при этом варьировалось атомное соотношение Pd/M между палладием и вторым металлом (M–Sn, Ga), которое составляло 1 или 3.

В представленной работе была разработана методика синтеза биметаллических Pd–Sn, Pd–Ga систем, нанесенных на поверхность γ-Al_2O_3, которая заключалась в совместном нанесении металлорганических солей соответствующих металлов из раствора в толуоле. Проведен синтез моно- Pd и биметаллических Pd–Sn, Pd–Ga наночастиц, нанесенных на поверхность γ-Al_2O_3. Комплексом физико-химических методов проведено сравнительное изучение моно- Pd и биметаллических Pd–Sn, Pd–Ga наночастиц, нанесенных на γ-Al_2O_3.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ТГУ по повышению конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Список литературы

1. *Бондарчук И.С. Магистерская диссертация по направлению подготовки 04.04.01 – Химия.– Томск: Томский государственный университет, 2017.– 55с.*
2. *Режим доступа: http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vital:5620.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛИКЕРА НА КАЧЕСТВО ОТЛИТОЙ ЛЕНТЫ И СПЕЧЕННУЮ КЕРАМИКУ

О.В. Бородич
Научный руководитель – А.А. Дитц

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

Учитывая высокие темпы развития электроники, электротехнике, требуется разработать более экономичный способ производства подложек из нитрида алюминия, которые необходимы для отвода тепла от теплонагруженных элементов. Нитрид алюминий является химически чистым, не токсичным. Обладает высокой устойчивостью к температурным воздействиям, высокой теплопроводностью, высоким электрическим сопротивлением и коэффициентом теплового расширения. Подложки набираются из лент, которые формируются с помощью шликерного литья на основу. Целью исследовательской работы является снижение себестоимости таких изделий, за счет получение керамические без дефектной ленты толщиной 700 мкм.

Материалы. В качестве исходных реагентов применяли: порошок AlN производства Россия марки СВС–И. Связка поливинилбутираль Kuraray (Германия) марки В-98, пластификатор дибутилфталат. В качестве растворителей этанол и толуол, ПАВ олеиновая кислота.

Методика эксперимента. Для приготовления шликера взвешивали все компоненты, в соответствии с рецептом. Затем добавляли их в барабан с корундовыми мелющими шарами, которые добавляли в барабан в соотношении тв:шары как 1 : 1. Твердую фазу, загружали частями, за 2 раза, время перемешивания между загрузками 15 мин. после каждой загрузки. Связка также добавляется в 2 приема с интервалами по 15 мин. Затем добавляется пластификатор (DBP) и шликер еще мешали 30 мин. В процессе приготовления шликера в его объеме и на поверхности остаются газовые включения, которые значительно снижают качество отлитой ленты. Для их удаления шликер обезгаживают. Вязкость типового шликера составляет от 2 до 4 Па•с, данная вязкость не может обеспечить отливку ленты более 200 мкм. Поэтому необходимо повысить вязкость шликера для получения ленты толщиной более 700 мкм.

Поэтому следующий этап приготовления шликера это вакуумирование. Вакуумирование проводилось с использованием специальной установки для вакуумирования. Вакуумирование вели при остаточном давлении 0,01 МПа, в течение разного времени, с постоянным помешиванием, далее определяли динамическую вязкость шликера на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+ Pro.

Конечным этапом была отливка ленты. Для отливки шликера использовали литьевую

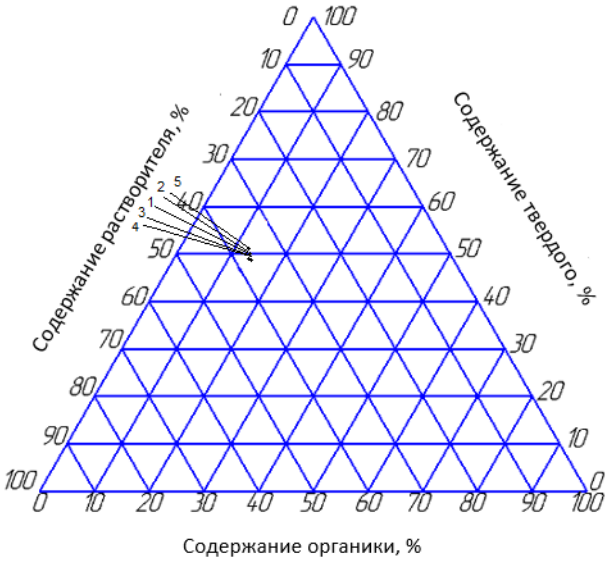


Рис. 1. *Диаграмма состава, приготовленного шликера*

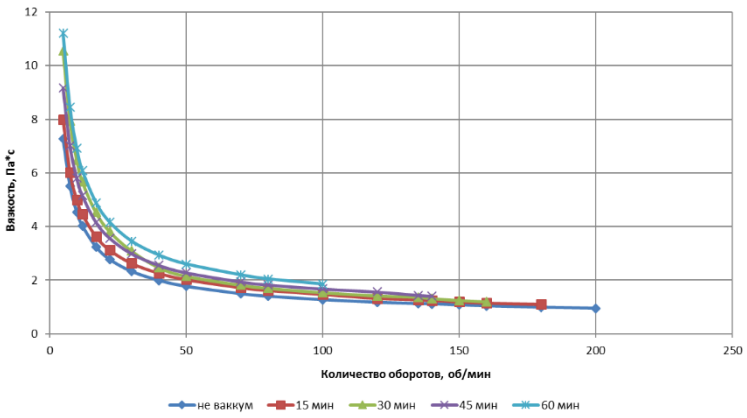


Рис. 2. *Зависимость вязкости от количества оборотов*

машину CAM L 252 фирмы KEKO. После отливки шликер в машине проходит 3 зоны: зона интенсивного испарения легких фракций органической части шликера, зона сушки потоком теплоносителя (горячего воздуха), зона вентиляторной сушки.

Результаты. Определили изменение состава шликера в зависимости от времени вакуумирования, методом измерения потери массы при 110 °С и 500 °С в сушильном шкафу. Первая температура соответствует потери растворителя, вторая – окислению органической составляющей. Количество твердого определяется вычитанием из 100. Данные изменения состава при вакуумировнии шликера представлены на диаграмме рис. 1.

На рисунке 2 представлена зависимость вязкости шликера от времени вакуумирования. Из графика видно, что все соотношения (составы) можно отнести к неньютоновским псевдопластичным жидкостям.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ГИДРОАЛЮМИНАТНОЙ ДОБАВКОЙ

Н.В. Бранькова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, minnie_eee@mail.ru

В строительстве часто возникает необходимость в интенсификации схватывания и твердения цементного теста в бетонных или растворных смесях. Добавки относятся к одному из самых универсальных, доступных способов регулирования этих процессов, позволяющих в ряде случаев повысить активность вяжущих, сократить их расход, сроки изготовления изделий, увеличить оборачиваемость форм и опалубок [1, 2]. В качестве таких интенсификаторов твердения ряд исследователей предлагают использовать различные добавки кристаллогидратов, являющимися аналогами продуктов твердения цементного камня [3, 4].

В связи с этим представляет научный интерес изучение действия добавок гидроалюминатов кальция (ГА) совместно с суперпластификаторами на процессы твердения портландцемента.

Таблица 1. Водопотребность (нормальная густота, %) исследуемых составов вяжущих

Состав вяжущего			
ПЦ	ПЦ+С-3	ПЦ+ГА	ПЦ+ГА+С-3
28,25	26,0	29,25	25,5

Таблица 2. Сроки схватывания цементного теста с добавками гидроалюминатов кальция и суперпластификатора

Сроки схватывания, мин.	Состав вяжущего			
	ПЦ	ПЦ+С-3	ПЦ+ГА	ПЦ+ГА+С-3
Начало	35	30	20	15
Конец	120	70	60	45

Таблица 3. Прочностные свойства портландцемента с добавкой гидроалюминатов кальция и суперпластификатора

Состав цемента	Прочность при сжатии, МПа			
	Сроки твердения, сут.			
	1	3	7	28
ПЦ	10,3	36,7	56,6	63,4
ПЦ+С-3	11,6	42,2	59,2	66,7
ПЦ+ГА	9,4	41,4	61,4	67,4
ПЦ+ГА+С-3	13,8	49,7	65,5	69,1

При выполнении работы в качестве исходных материалов использовали портландцемент М500 Д0 и алюминатный цемент состава (мас.%): $C_{12}A_7$ – 90, C_3A – 5, CA – 5, производства ОАО «Подольск-Цемент». Мономинеральный алюминатный цемент обрабатывали в водной среде в роторно-пульсационном аппарате до полной гидратации алюминатов кальция. Полученную добавку вводили в состав вяжущего в количестве 1–10%. Изучение основных строительно-технических свойств цемента показало, что оптимальное количество вводимой добавки составляет 3%. При этой концентрации еще сохраняются приемлемые сроки схватывания цементного теста, а прочность камня увеличивается.

Следующим этапом работы было исследование совместного действия ГА и суперпластификатора С-3 на свойства цемента.

Установлено, что составы с добавкой гидроалюминатов кальция и суперпластификатора имеют водопотребность, близкую к исходному портландцементу (табл. 1), сроки схватывания теста закономерно сокращаются (табл. 2), причем интервал между началом и концом схватывания существенно меньше, чем у портландцемента.

Прочностные свойства цементного камня с комплексной добавкой выше, чем у бездобавочного вяжущего и у составов с вводом добавок по отдельности (табл. 3).

Выводы. Совместное использование добавок гидроалюминатов кальция и суперпластификатора в составе портландцемента обеспечивает высокие прочностные свойства цементного камня, причем как в раннем возрасте, так и при длительном твердении.

Список литературы

1. *Гусев Б.В., Ин Иен-лян Самуэл, Кузнецова Т.В. Цементы и бетоны – тенденции развития.– М.: Научный мир, 2012.– 134с.*
2. *Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства.– М.: МИКХиС, 2007.– 304с.*
3. *Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента // Строительные материалы, 2016.– №9.– С.65–67.*
4. *Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Твердение цементного камня с микродисперсными добавками // Техника и технология силикатов, 2015.– Т.22.– №4.– С.18–20.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНОФОСФАТНЫХ СТЁКОЛ

А.В. Васильева[1], С.В. Першина[2]

Научный руководитель – к.х.н., н.с. С.В. Першина[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, allavasilyeva1995@gmail.com

В условиях постоянно растущего энергопотребления важную роль в жизни человека играют электрохимические системы, в частности литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), спектр применения которых в современном мире достаточно широк, а в дальнейшем будет только увеличиваться. Они применяются для электропитания устройств самого различного назначения. Молибденофосфатные стёкла вызывают значительный интерес как перспективные электродные материалы для ЛИА, но их свойства до сих пор малоизученны [1–4]. Целью данной работы является получение стекол в системе MoO_3–P_2O_5 и исследование их характеристических температур и термической стабильности.

Стекла $xMoO_3$–$(100-x)P_2O_5$ при x = 65, 70, 75, 80, 85, 90 мол% были приготовлены методом закаливания расплава. Исходные компоненты MoO_3 (ч.д.а.) и $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а.) тщательно смешивали в соответствующих пропорциях, нагревали и выдерживали в платиновом тигле на воздухе при температурах 800–1000 °C в течение 60 минут в зависимости от состава. Расплав отливали на стальную подложку с последующим прессованием другой стальной пластиной.

Аморфное состояние полученных стекол

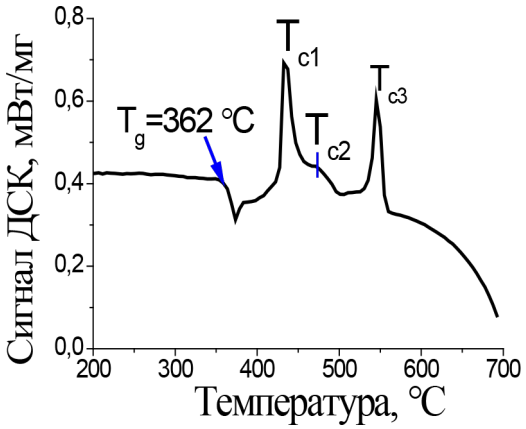


Рис. 1. *Кривая ДСК стекла состава $85MoO_3$–$15P_2O_5$. Скорость нагрева – 10 °C/мин.*

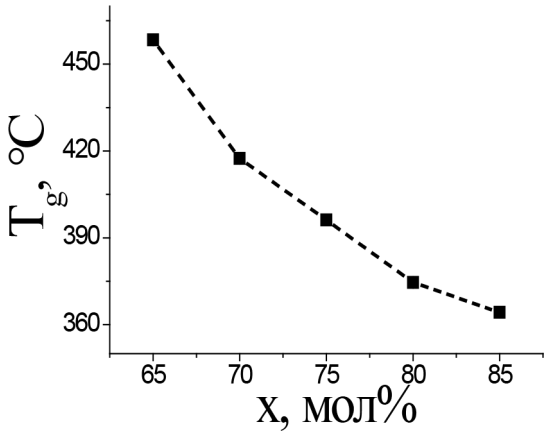


Рис. 2. *Зависимость T_g стекол $xMoO_3$–$(100-x)P_2O_5$*

контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu Kα-излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 70°.

Термическое поведение стекол исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в платиновых тиглях на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) в температурном диапазоне от 35 °C до 600 °C либо на термоанализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch) при температурах от 35 от 700 °C.

Все аморфные материалы были черного цвета и имели стеклянный блеск. На их порошковых рентгенограммах отсутствуют пики кристаллических включений. Состав $90MoO_3$–$10P_2O_5$ не является стеклом, т.к. на его рентгенограмме присутствуют рефлексы от кристаллических фаз – MoO_3 и MoO_2. В работе [2] аморфные составы в аналогичной системе были получены до 83 мол % MoO_3.

Согласно данным ДСК (рис. 1), стекла при x = 80 и 85 мол % MoO_3 ступенчато кристаллизуются выше температуры стеклования (T_g). Символами T_{c1}, T_{c2} и T_{c3} обозначены их температуры кристаллизации. Другие составы плавятся, минуя стадию кристаллизации. Обнаружено, что термическая стабильность стекол, определяемая по разности температур T_c–T_g, уменьшается с ростом содержания оксида переходного металла.

На основании полученных данных по термическим свойствам стекол установлено, что с увеличением содержания MoO_3 температура стеклования уменьшается (рис. 2). Таким образом, оксид молибдена в исследуемых стеклах выступает в роли модификатора, т.е. разрушает сетку стекла.

Список литературы

1. *Levy M., Souquet J.L. // Materials Chemistry and Physics, 1989.– V.23.– P.171–188.*
2. *Bridge B., Patel N.D. // J. Materials Science, 1986.– V.21.– P.1187–1205.*
3. *Mansingh A., Dhawan A., Sayer M. // J. Non-Cryst. Solids., 1979.– V.33.– P.351–365.*
4. *Murawski L., Chung C.H., Mackenzie J.D. // J. Non-Cryst. Solids., 1979.– V.32.– P.91–104.*

РАСЧЁТ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ГРАФИТОВОМ РЕАКТОРЕ

Н.В. Виноградов
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, izjumov.nikolayy@rambler.ru

При расчете химического реактора на основе носителя из пористого графита интересной задачей является определение зоны теплопередачи из области тепловыделения в область теплопоглощения. В нашем случае исследовался графитовый реактор с совмещенной зоной теплопоглощения на первом этапе и тепловыделения на втором этапе последовательного превра-

щения этанола в окись этилена. Первая область реактора представляет собой пористый графит с нанесенным на него Al_2O_3. В этой области идет эндотермический процесс превращения этанола в этилен по реакции:

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH_2+H_2O \quad (1)$$

Оптимальной температурой данной реакции можно считать 350–380 °С.

Вторая область реактора представляет собой пористый графит с нанесенным на него металлическим тонкодисперсным серебром. В этой зоне идёт экзотермический процесс окисления этилена кислородом до окиси этилена:

$$2CH_2=CH_2+O_2 \rightarrow 2(CH_2-CH_2)O \quad (2)$$

Оптимальная температура реакции – 360–400 °С.

Особенностью такого реактора является движение газов из зоны теплопоглощения в зону тепловыделения. Передача тепла по графиту в обратном направлении определяется теплопроводностью графита. Разброс температуры при переходе из зоны тепловыделения в зону теплопоглощения максимально составляет 30–50 °С. При полном использовании теплоты реакции в зоне тепловыделения, которая в дальнейшем используется для поддержания необходимой температуры в зоне теплопоглощения, возникает тепловой баланс. В реальных условиях даже частичная рекуперация тепла прямо в рабочей зоне реактора за счёт теплопередачи по твердому носителю (графиту) является удачным решением за счет упрощения конструкции реактора.

Для простоты расчетов можно предположить, что температуры газовой фазы и твердого графитового носителя в любой точке реактора совпадают. Это возможно при невысоких скоростях газового потока и размере пор 8–15 мкм, что и реализуется в рассматриваемом реакторе. Тогда можно сделать следующее допущение: считать, что газы проходят через прямую трубку графитовой матрицы, а не по извилистым траекториям (рис. 1).

Из рисунка видно, что при движении газов справа налево передача тепла идет не только напрямую с помощью газового потока, но и по твердой графитовой матрице в обратном направлении. Расстояние, на котором разница температур составляет допустимые 30–50 °С для двух типов последовательно проходящих реакций можно определить по формуле:

$$q=\lambda\Delta T/\delta,$$

где q – количество тепла, передаваемого из зоны тепловыделения в зону теплопоглощения по графитовому носителю; λ – теплопроводность поликристаллического графита; ΔT – допустимая разница температур между зонами тепловыделения (реакция 2) и теплопоглощения (реакция 1); δ – расстояние теплопередачи с заданной разностью температур.

Задавая параметры самих реакций (теплоемкость, состав газов, степень разбавления азотом, скорость потока и т.д.), можно рассчитать расстояние δ, на которое осуществляется теплопередача по графитовому носителю и выдерживается заданный температурный режим, как для первой, так и для второй реакции. Зная значение δ, можно определить минимальное расстояние, на которое необходимо ввести катализатор для реакции 1 и для реакции 2. Общий размер двух каталитических зон должен быть равен значению δ. Проведенные расчеты для графитового реактора дали разброс значений каталитических зон от 2 мм до 2,9 см при приемлемых скоростях течения газовых потоков. Данные расчеты применимы в случаях, когда тепловыделение в экзотермической реакции превышает теплопоглощение в эндотермической реакции.

Графит является хорошим материалом для реакторов с каталитическими процессами, в которых требуется передача тепла по твердому носителю из зон тепловыделения в зоны теплопоглощения даже при движении потоков реагентов в направлении, противоположном тепловому потоку.

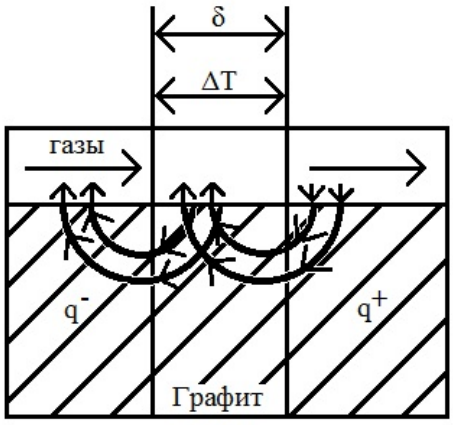


Рис. 1. *Движение газов и передача тепла в графитовом реакторе*

УСТАНОВЛЕНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ WO_3–SiO_2–P_2O_5

Р.Р. Галиев[1], С.В. Першина[2]
Научный руководитель – к.х.н., н.с. С.В. Першина[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, leosultanov@yandex.ru

В последнее время вольфраматные стекла вызывают значительный интерес как перспективные материалы для электрических коммутационных устройств, элементов электронных схем и газовых датчиков, а также в качестве электродных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1–2]. Примечательно, что они обладают повышенной термической стабильностью и имеют высокую электропроводность при 25 °C (~10^{-6} См/см). Однако семейство стекол на основе WO_3 малочисленно, т.к. оксид вольфрама плавится и образует стекла далеко не со всеми оксидами-стеклообразователями. Так, стеклообразные материалы получаются в системах WO_3–P_2O_5 и WO_3–TeO_2 [3–5]. Однако оксид вольфрама не плавится с SiO_2, B_2O_3 и GeO_2 [6–7]. Известно, что введение небольшой доли дополнительного стеклообразователя, в частности SiO_2, в вольфрамофосфатное стекло благотворно сказывается на их электрических свойствах [6]. Тем не менее, стеклообразующая способность в данной системе остается малоизученной. Целью данной работы является исследование границы стеклообразования в системе WO_3–SiO_2–P_2O_5 в области высоких содержаний WO_3.

Стекла состава yWO_3–$xSiO_2$–$(100\text{-}y\text{-}x)P_2O_5$ при y = 70, 75, 80 мол.% и x = 5, 10, 15 мол.% были приготовлены методом закаливания расплава. Исходные компоненты WO_3 (х.ч.), SiO_2 (х.ч.) и $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а.) тщательно смешивали в соответствующих пропорциях, ступенчато нагревали до 500 °C с выдержкой 1ч. и плавили при температуре 1250 °C в течение 3,5 ч. в платиновом тигле на воздухе. Закаливание расплава производилось между стальными пластинами.

Аморфное состояние полученных стекол контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu Kα-излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 70°.

Диаграмма стеклообразования в системе WO_3–SiO_2–P_2O_5 приведена на рис. 1. Все аморфные материалы были черного цвета и имели стеклянный блеск. На их порошковых рентгенограммах отсутствовали пики кристаллических включений. Некоторые составы при y ≥ 85 мол % WO_3 не плавились. Согласно РФА, состав $80WO_3$–$5SiO_2$–$15P_2O_5$ состоит из стекла и кристаллов WO_3.

Установлено, что стеклообразующая способность системы возрастает с увеличением содержания P_2O_5, а также при частичном замещении P_2O_5 на SiO_2 (разрез диаграммы при y = 85 мол % WO_3, рис. 1). В работе [6] было сообщено, что не стеклуется состав $80WO_3$–$15SiO_2$–$5P_4O_{10}$, который можно записать в виде $76{,}2WO_3$–$14{,}3SiO_2$–$9{,}5P_2O_5$. На рис. 1 данный состав также выходит за область стеклообразования. Другие составы стекол лежат в пределах установленной нами области стеклообразования.

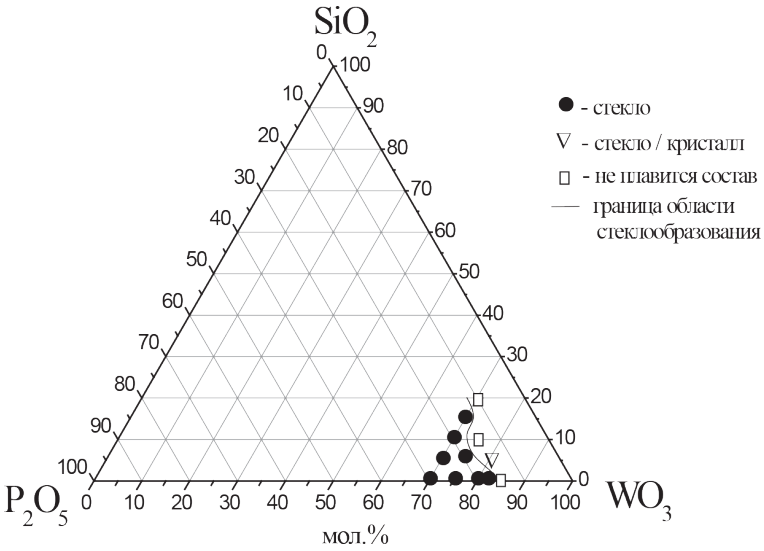


Рис. 1. *Стеклообразование в системе WO_3–SiO_2–P_2O_5*

Список литературы

1. *Levy M., Souquet J.L. // Materials Chemistry and Physics, 1989.– V.23.– P.171–188.*
2. *Rajashekara G. et al. // Journal of Non-Crystalline Solids., 2018.– V.481.– P.289–294.*
3. *Mansingh A. et. al. // J. Non-Cryst. Solids., 1978.– V.27.– P.309–318.*
4. *Першина С.В., Антонов Б.Д. // Журнал прикладной химии, 2018.– Т.91.– Вып.1.– С.147–151.*
5. *Соколов В.О., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. // Неорганические материалы, 2007.– Т.43.– №2.– С.236–256.*
6. *Caley R.H., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., 1970.– V.53.– P.254–257.*
7. *Sayer M., Mansingh A. // Physical review B., 1972.– V.6.– P.4629–4643.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОБЛОКОВ С ДИАТОМИТАМИ

Г.Р. Гарибян[1], С.В. Мазманян[2], Г.Б. Папян[2]

Научный руководитель – к.т.н., технолог ООО «KR Construction» С.В. Мазманыан

[1]ГНКО «Национальное бюро экспертиз» НАН Республики Армения
0004, Арения, г. Ереван, ул. Адмирала Исакова 24, smbat.chemistry@mail.ru

[2]ООО «KR Construction»
0012, Армения, г. Ереван, пр. Комитаса 14, smbat.chemistry@mail.ru

Массовое производство автоклавного газобетона (АГБ) в СССР началось в конце 50-х годов прошлого столетия, когда были построены 10 заводов на польском оборудовании с совокупной мощностью более 1,5 млн. м^3/год [1]. Из-за несовершенства резательного оборудования первые заводы были ориентированы на выпуск, главным образом, крупноразмерных армированных изделий плотностью 800–1000 кг/м^3. Позже, с появлением первых отечественных линий (Универсал, Силбетблок и др.) и развитием резательной технологии к армированным изделиям добавились мелкие блоки. К 1984 году в СССР насчитывалось 99 предприятий с суммарной годовой производительностью около 5,9 млн. м^3 изделий, выпускающих ячеистый бетон с плотностью 600–700 кг/м^3 [2].

Новый этап в развитии производства произошел уже после распада СССР. В 90-е годы в бывших республиках СССР появились импортные линии нового поколения, позволяющие выпускать изделия из АГБ с высокой точностью геометрических размеров. На российском рынке заводы с импортными линиями обеспечили появление дополнительных 0,5 млн. м^3 изделий из АГБ (в основном, мелких блоков) с плотностью 500–600 кг/м^3.

В мае 2017-ого года в городе Ереване впервые в Армении была запущена первая линия по производству АГБ.

В данной работе представлены результаты исследования АГБ, где в качестве кварцевого песка использовали диатомиты Сисианского месторождения РА. Этот состав был разработан нами и представлен руководству ООО «KR Construction».

Таблица 1. Химический состав диатомита

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	SO_3	ППП
78,90	4,35	2,12	1,75	2,25	1,48	–	9,15

Таблица 2. Основные физико-механические свойства АГБ с использованием диатомитов

Состав	Физико-механические свойства		
	Марка плотности	Класс прочности	Марка по морозостойкости
Контрольный	D 500	B 2,5	Не менее F 15
С диатомитом	D 500	B 3,5	Не менее F 25
Контрольный	D 600	B 3,5	Не менее F 15
С диатомитом	D 600	B 5	Не менее F 25

В таблице 1 приведен химический состав диатомитов.

Для сравнения выбран контрольный состав газоблока компании HESS.

Согласно данным дифференциально-термического анализа продукты твердения и структура образцов ячеистого бетона с использованием перлитов и диатомитов характеризуются более высоким содержанием низкоосновных гидросиликатов кальция по сравнению с контрольными образцами. Основные физико-механические свойства ячеистого бетона с использованием перлитов и диатомитов представлены в таблице 2.

Из полученных результатов сделаны следующие заключение:

Экспериментально установлено:

- эффективность применения диатомитов в технологии АГБ;
- улучшение физико-механических свойств ячеистого бетона является следствием изменения механизма гидратации, что приводит к образованию дополнительного количества низкоосновных гидросиликатов кальция.

Выражаем благодарность руководству ООО «KR Construction», в частности г-ну Р. Караханяну, за предоставленную возможность опробовать нашу разработку в процессе производства АГБ.

Список литературы

1. *Соколовский Л.В. Энергосбережение в строительстве.– Минск: Стринко, 2000.– 46с.*
2. *Мурог В.Ю., Вайтехович П.Е., Костюнин Ю.М. Влияние использования активированного цемента на прочностные характеристики бетонных изделий // Труды БГТУ. Сер. Химии и технологии неорган. в-в., 2002.– Вып.X.– С.233–237.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ БЕТОННОЙ СМЕСИ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

В.В. Гетманская, О.О. Ивахив
Научный руководитель – ассистент В.А. Кутугин

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

Применение принтеров 3D-печати в строительстве в настоящее время ограничено рядом причин. Среди них масса технических проблем, но основная – отсутствие нормативной и законодательной базы для такого рода строительства.

Именно отсутствие нормативов мешают взять на вооружение 3D оборудование крупным строительным компаниям, рассматривающим концепцию строительной печати именно для многоэтажного и массового строительства. Нерешённые проблемы применения строительной 3D печати сводят на нет возможность применения её в поточной застройке.

Однако вполне реальным на этом фоне выглядит возможность малоэтажного индивидуального строительства, строительства летних домов, гаражей, всевозможных беседок, ландшафтных построек, прудов, детских городков, бассейнов. Понятно, что всё это удел средних и малых предпринимателей, имеющих возможность быстро и гибко работать с потенциальным , но ещё пока, увы, не массовым заказчиком.

Для строительства прочных и креативных по форме домов необходимы смеси для распечатки. Требовани к распечатке см. таблицу 1.

Более широкое применение может найти цементная смесь с фиброволокном. Фиброволокно для бетона – это волокна из базальта, стали или полипропилена. Добавление фибры в бетон позволяет достичь сразу нескольких целей:

- армирование бетона, вплоть до полной замены армокаркаса на фиброволокно, обеспечивая тем самым жёсткость и прочность конструкции, уменьшая её вес и снижая расходы на создание армокаркаса;
- увеличение устойчивости изделий к изгибу при длительном воздействии высоких температур. При нагреве бетона вплоть до 1100 °C фиброволокна повышают устойчивость бетонных элементов к раскалыванию;
- повышение пластичности цементных растворов, что особенно важно для равномер-

Таблица 1. Требовани к распечатке

Стадия бетонирования («печати»)	Общие требования	
	Типовые	Обусловленные особенностями технологии
Требования к смеси	1. Связность (сплошность)	1. Формоустойчивость. 2. Способность полноценной гидратации в тонком слое. 3. Регулируемость сроков схватывания (жизнеспособность).
Требования к затвердевшему бетону	1. Прочностные характеристики в проектном возрасте. 2. Деформационные характеристики (начальный модуль упругости, ползучесть). 3. Морозостойкость.	1. Регулируемость кинетики твердения. 2. Обеспечение прочности сцепления между соседними слоями 3. Ограничение усадочных деформаций

ной подачи смеси через печатающую головку строительного принтера;

- уменьшение удельного веса смеси, позволяющее нанесение большего количества слоёв при печати;
- повышение износостойкости бетонных изделий, при полном застывании бетона вплоть до 30%.
- защищенность от внешнего воздействия влаги и агрессивных веществ. Капилляры, образующиеся

Лабораторные испытания контрольных образцов показали, что прочность таких составов относительно не велика: при сжатии в возрасте 28 суток 1,6 МПа, а прочность на растяжение при изгибе чуть менее 1 МПа. Кроме этого, быстротвердеющие смеси не годятся для изделий, эксплуатируемых вне помещений.

Больший интерес представляют высокопрочные смеси с модифицирующими и минеральными добавками позволяющими получить высокопрочные водостойкие и трещиностойкие изделия. Применение таких составов для печати элементов зданий обеспечивает достаточную несущую способность, морозостойкость и сопротивление паропроницаемости. Лабораторные испытания напечатанных контрольных образцов из высокопрочных смесей показали, что прочность при сжатии в возрасте 28 суток достигает 10 МПа, а прочность на растяжение при изгибе 3,5 МПа. При этом морозостойкость обеспечивается на уровне 35–40 циклов. Гидроскопичность изделий лежит в пределах 10%.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Д. Гришаева
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Б. Ревва

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, edg3@tpu.ru

Прозрачная керамика γ-AlON считается важным оптическим материалом благодаря своей высокой прочности и твердости, высокой влагостойкости и износостойкости, а также отличным оптическим свойствам по сравнению с монокристаллическим сапфиром, известным как самая прочная и сложная прозрачная керамика [1].

Диапазон пропускания AlON простирается от 0,2 мкм в УФ до видимого до 6,0 мкм в инфракрасном диапазоне. Уникальная комбинация механических и передаточных свойств делает AlON подходящим для инфракрасных (ИК) и видимых окон, куполов ЕМ и прозрачной брони. Поэтому он вызывает растущий интерес как в национальной обороне, так и в гражданской промышленности.

Существует несколько способов получения оксинитрида алюминия: метод карботермического восстановления, метод простой реакции без давления, спекание в среде азота, метод искроплазменного спекания [2, 3]. Широко используются два основных подхода к получению

плотной и прозрачной AlON керамики. Первый – реакция спекания смеси Al_2O_3 и AlN, второй – традиционное спекание предварительно полученного порошка AlON.

Оба метода состоят из некоторых общих характерных этапов:

1) смешение порошков (обычно в шаровой мельнице в спирте с мелющими шарами из оксида алюминия);

2) высушивание порошка (или сушка распылением);

3) заполнение формы;

4) выгорание связки (если используется);

5) спекание заготовки при высокой температуре в течение длительного времени;

6) шлифование и окончательная полировка для достижения высокой светопередачи и минимального рассеяния.

В данной работе для синтеза оксинитрида алюминия использовали метод простой реакции. С целью определения эффективности использовании наноразмерного порошка в работе исследовали два состава. В качестве основного компонента использовали нитрид алюминия AlN, который представляет собой светло-серый порошок с насыпной плотностью 0,776 г/см^3. Также использовали порошок Al_2O_3 различной дисперсности. В составе 0 использовали наноразмерный порошок оксида алюминия, а в составе 1 – микронный Al_2O_3. С целью равномерного смешения исходных порошков сырьевые смеси готовили следующим образом. Навески порошков смешивали в планетарной мельнице по мокрому способу. В качестве инертной среды смешения использовали изопропиловый спирт. Смесь перемешивали в течение 10 мин. со скоростью 200 оборотов в минуту. Для удаления среды смешения приготовленную суспензию высушивали в течение 2 часов.

Для обеспечения более полного контакта между частицами формовали образцы в виде дисков диаметром 10 мм и высотой 3–4 мм при удельном давлении прессования 70 МПа. Спекание проводили в токе азота при температуре 1800 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 4 часов.

После обжига определяли усадку образцов. Установлено, что смесь состава 0 спекается более интенсивно, чем смесь состава 1. При этом состав 0 имеет линейную огневую усадку 17,6 %, а состав 1–8,7 %. По данным рентгенофазового анализа установлено, что единственной фазой на рентгенограммах обожженных образцов и состава 0, и состава 1, является фаза оксинитрида алюминия (PDF 01-080-2171). Интенсивность основного пика AlON больше для состава с нанопорошком оксида алюминия, чем для состава с микронными порошками, что свидетельствует о более полном синтезе оксинитрида алюминия.

Таким образом, в работе показана эффективность использования порошков различной дисперсности на процесс синтеза оксинитрида алюминия.

Список литературы

1. *Willems H.X., Hendrix M.M.R.M., Metselaar R. & de With G., Thermodynamics of Alon I: stability at lower temperatures, J. Eur. Ceram. Soc., 10(1992) 327-337.*
2. *Qiang Liu, NanJiang, JiangLi, KunSun, YubaiPan, JingkunGuo. Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation // Ceramics International, 42, (2016) 8290–8295.*
3. *Mingyi Su, Youfu Zhou, Kun Wang, Zhangfu Yang, Yongge Cao, Maochun Hong. Highly transparent AlON sintered from powder synthesized by direct nitridation // Journal of the European Ceramic Society 35 (2015) 1173–1178.*

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГЕТИКИ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ «ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОД»

М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 1q1@t-sk.ru

Введение

В системе «железо-кислород» существует 6 фаз оксидов железа, обладающих различными структурами и физическими свойствами: α-Fe_2O_3 (гематит), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 (маггемит), ε-Fe_2O_3, FeO и Fe_3O_4 (магнетит). Из них наибольший практический интерес вызывают фазы магнетита и ε-Fe_2O_3, в связи с их уникальными магнитными свойствами, а именно: частицы фазы ε-Fe_2O_3 обладают самым большим значением коэрцитивной силы среди всех известных оксидов металлов (~23 кЭ), в то время как частицы фазы магнетита обладают максимальным значением намагниченности насыщения среди ферритов при комнатной температуре. Однако, частицы эпсилон фазы, как известно, могут существовать только в наноразмерном состоянии [1], которое также является желательным и для магнетита, ввиду улучшения его физических свойств при уменьшении размеров частиц.

В данной работе для получения отмеченных выше фаз в нанодисперсном виде было предложено использовать способ прямого плазмодинамического синтеза. Произведена оценка влияния энергетических параметров рассматриваемой системы, основанной на коаксиальном магнитоплазменном ускорителе (КМПУ), на фазовый состав продуктов. К преимуществам этого метода можно отнести: высокую скорость синтеза, низкие затраты энергии и высокую скорость кристаллизации, что позволяет получать оксиды железа в наноразмерном виде.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния энергетических параметров процесса на фазовый состав конечного продукта была проведена серия экспериментов по получению порошкообразного оксида железа при различных энергетических параметрах системы. Основные исходные и расчетные данные серии экспериментов, а также оценка количественно-фазового состава приведены в таблице 1. Изменение параметров энергетики процесса производилось путем варьирования величины зарядного напряжения $U_{зар}$ емкостного накопителя энергии. Стоит отметить, что значение $C_{зар}$ было выбрано одинаковым для того, чтобы время протекания процессов оставалось практически неизменным.

Порошки, полученные в результате проведенных экспериментов, были исследованы на рентгеновском дифрактометре Shimadzu модели XRD-7000S, методом рентгеновской дифрактометрии. Оценка количественно-фазового состава производилась в программной среде PowderCell. Полученные результаты позволили установить, что все продукты синтеза являются многофазными и состоят из 3 основных фаз: гематита, магнетита и эпсилон фазы.

Из таблицы 1 видна прямая зависимость между величинами средней мощности разряда $P_{ср}$, эрозии материала с поверхности электрода-ствола Δm и фазовым составом продуктов синтеза. Таким образом, увеличение средней мощности разряда $P_{ср}$ с 58,3 до 150,1 МВт приводит к значительному увеличению наработки материала Δm с 0,73 до 9 г. Так как значение $P_{ср}$

Таблица 1. Исходные и расчетные данные серии экспериментов

Исход. данные		Расчетные данные							
$U_{зар}$	$C_{зар}$	$W_{зар}$	W	$t_{имп}$	$P_{ср}$	Δm	Фазовый состав, % масс.		
кВ	мФ	кДж	кДж	мкс	МВт	г	ε-Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-Fe_2O_3
2,5	14,4	**45,0**	**24,2**	415	**58,3**	**0,73**	13,0	76,5	10,5
3,0	14,4	**64,8**	**47,8**	436	**109,6**	**4,30**	32,0	26,0	42,0
3,5	14,4	**88,2**	**66,8**	445	**150,1**	**9,00**	62,0	17,0	21,0

возрастает, то можно заключить, что происходит повышение скорости ввода энергии в систему, которое приводит к увеличению скорости распыления материала. Повышение этого параметра увеличивает вероятность образования наноразмерных частиц, и в том числе частиц эпсилон фазы.

Это предположение подтверждается результатами оценки количественного фазового состава.

Заключение

В итоге, согласно результатам серии проведенных экспериментов, можно заключить то, что при изменении средней мощности разряда $P_{ср}$ при плазмодинамическом способе синтеза в системе, основанной на КМПУ, происходят значительные изменения фазового состава и массы продукта синтеза.

Список литературы

1. *Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A., & Shanenkov I. (2016). Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ε-Fe_2O_3. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 405, 158–168.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КЕРАМИКИ С ПРОНИЦАЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

Е.В. Дьяконова, Н.А. Романенкова, К.С. Камышная
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

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

Пористые керамические материалы могут быть получены разными методами. В зависимости от необходимой конфигурации пор применяются соответствующие порообразователи. Особое место среди тел с пористой структурой занимают проницаемопористые тела. Размер и распределение пор в керамике связаны с порообразующим агентом. Используются различные полностью или частично выгорающие порообразователи, в том числе кукурузная мука, крахмал и др. Для обеспечения сквозной пористости, образующейся в процессе спекания керамического материала, наиболее часто применяют выгорающие добавки с удлиненной, волокнистой или игловидной формой частиц, образующие при выгорании систему связанных проникающих пор. В качестве добавок целесообразно применять малозольные органические вещества, такие как карбамид или камфен [1, 2]. При этом перед введением в шихту для спекания порообразователь необходимо подготовить. Под подготовкой подразумевается перекристаллизация органического компонента для получения частиц необходимой формы.

В работе было проведено исследование процесса перекристаллизации карбамида с целью получения порообразователя с удлиненными иглообразными частицами, и изучение свойств керамики с таким порообразователем. Нами был предложен и реализован метод получения необходимой удлиненной формы частиц путем кристаллизации карбамида на плоской поверхности. Было применено три типа материала поверхности для кристаллизации: стекло, полированный металл и глазурованная керамика. Концентрированный раствор карбамида разливается на поверхность в количестве около 5 мл на 10 $см^2$. Процесс кристаллизации начинает-

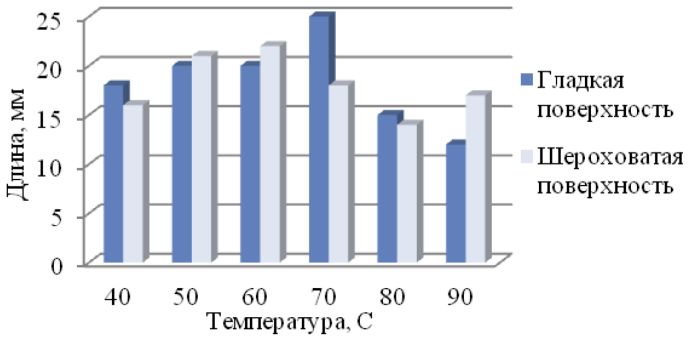


Рис. 1. *Зависимость средней длины образующихся кристаллов от температуры и качества поверхности формования (глазурованная керамика)*

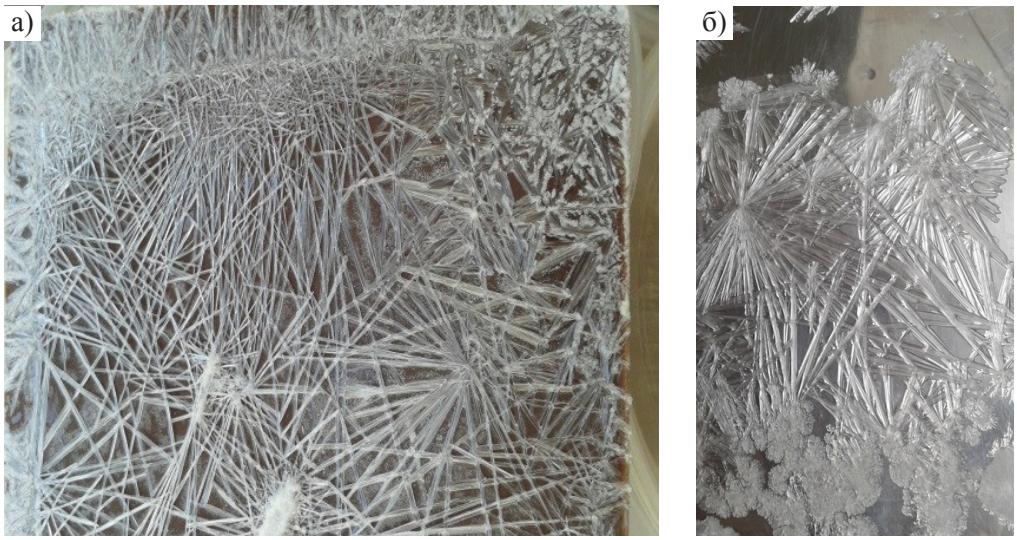


Рис. 2. *Кристаллы карбамида на стекле (а) и полированной стальной поверхности (б)*

ся через 1,5–3 минуты. Съем кристаллов производили при полном высыхании через 5–6 часов. При этом было выяснено, что на форму кристаллов влияют различные факторы, в том числе температура разлива насыщенного раствора карбамида и степень шероховатости поверхности (рис. 1). Указанная на рисунке гладкая поверхность глазурованной керамики имела параметры шероховатости Ra = 0,0692 мкм и Rz = 0,445 мкм, а шероховатая, соответственно, 0,516 и 2,830 мкм. Оказалось, что повышение температуры насыщенного раствора при разливе на холодную поверхность (19–22 °C) выше 70 °C нецелесообразно, т.к. образуются более мелкие короткие кристаллы.

Кристаллы карбамида наибольшей длины были получены на поверхности стекла и металла (рис. 2) с параметрами шероховатости Ra = 0,041 мкм и 0,154 мкм.

Длиннокристаллический карбамид был применен в качестве порообразователя для получения керамики на основе кордиерита и диоксида циркония. В последнем случае проницаемая пористость циркониевой керамики при обжиге до 1540 °C составляла 38 % при общей пористости 52 %.

Список литературы

1. *Vijayan S., Narasimman R., Prabhakaran K. // Journal of the American Ceramic Society, 2013.– Vol.96.– №9.– P.2779–2784.*
2. *Kamyshnaya K.S., Khabas T.A. // Refractories and Industrial Ceramics, 2017.– Vol.57.– №5.– P.490–495.*

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ CU (II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ЕНАМИНДИОНА

Ю.А. Еремина[1,2]
Научные руководители – к.х.н., н.с. Е.В. Лидер[1,2], к.м.н., с.н.с. Е.В. Воронцова[3]

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

[2]Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

[3]НИИ Молекулярной биологии и биофизики
630060, Россия, г. Новосибирск, ул. Тимакова 2/12, julia1995@ngs.ru

В настоящее время в медицине в качестве диагностических и противоопухолевых средств широко используются физиологически активные вещества на основе неорганических, металлоорганических и координационных соединений. Цисплатин и его производные по-прежнему считаются одними из наиболее эффективных лекарств, однако и они обладают рядом недостатков, ограничивающих их клиническое использование: возникновение дозозависимых побочных эффектов (нефротоксичность, нейротоксичность и др.) и резистентности к терапии. Кроме того, подобные препараты обладают ограниченным спектром действия. В связи с этим в последние годы наблюдаются интенсивные исследования, и продолжается разработка новых противоопухолевых лекарственных средств на основе платины и других металлов для улучшения клинической эффективности, снижения общей токсичности и расширения спектра действия. В этой области медные комплексы уже показали обнадеживающие результаты.

В рамках данной работы синтезирована серия комплексов меди (II) с производными енаминдиона (рис. 1):

2-[фениламинометилен]-(HL^1),
2-[4-хлорфениламинометилен]-(HL^2),
2-[2-метоксифениламинометилен]-(HL^3),
2-[4-метоксифениламинометилен]-(HL^4)
и 2-[пиридиламинометилен]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дионом (HL^5).

Состав полученных комплексов описывается общей формулой $[Cu(L^x)_2]$, где x = 1–5. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа,

ИК-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Устойчивость комплексов в растворе этанола изучена методом оптической спектроскопии.

Исследование цитотоксической активно-

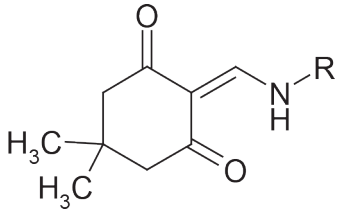


Рис. 1. *Строение производных 2-аминометилен-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона*

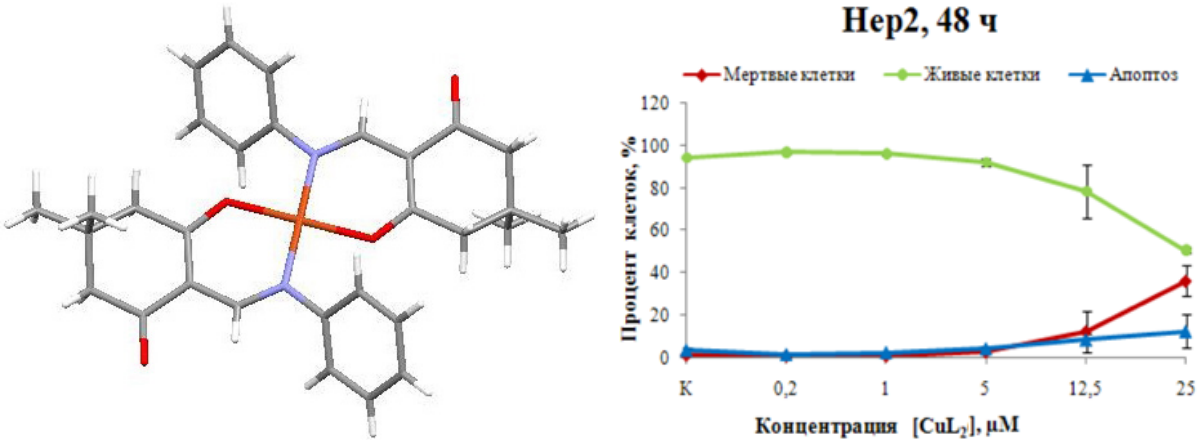


Рис. 2. *Структура и цитотоксичность комплекса $[Cu(L^1)_2]$ по данным INCellAnalyzer 2200*

сти полученных комплексов, лигандов и солей меди(II) проводилось на клеточной линии Hep-2 (клетки рака гортани) с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200. Клетки культивировались в 96 луночных планшетах при 48 или 72 часах воздействия препаратов. Активность соединений была исследована в диапазоне концентраций 1–50 μM.

Соли меди(II) и все лиганды, кроме HL^2, содержащего в качестве заместителя фенилхлорид, оказались нетоксичны по отношению к клеточной линии Hep-2. Токсичность HL^2 оказалась значительно меньше токсичности его медного комплекса. Остальные соединения проявляют цитотоксичность в нижнем микромолярном диапазоне концентраций, при этом значения IC_{50} варьируются от 18 до 25 мкМ. Например, для комплекса меди(II) с лигандом HL^1 (R = Ph) параметр полумаксимального ингибирования IC_{50} составил 25,4 ± 0,5 мкМ (рис. 2).

Таким образом, в ходе работы получен и охарактеризован набором физико-химических методов ряд комплексов меди(II) с производными енаминдиона. Изучена цитотоксичность соединений и показано, что все комплексы и лиганд HL^2 проявляют активность в нижнем микромолярном диапазоне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00929). Благодарим д.х.н. Доценко В.В. (КубГУ, г. Краснодар) за предоставленные органические лиганды.

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ СЕВЕРСКОЙ ТЭЦ

М.К. Жетписбаева, Д.С. Трушина
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, j.m.k.97@mail.ru

При сгорании углей при температуре 1100–1600 °С дымовыми газами уносятся мелкие и легкие частицы золы, называемые «золой-уноса». Содержание твердых отходов после сжигания бурых и каменных углей составляет от 15 до 40 %.

В составе золошлаковой смеси (ЗШС) обычно количество золы составляет 70–90 % остальное – угольный шлак, образующийся при сплавлении частиц золы размером от 0,15 до 30 мм. Шлаки измельчаются и удаляются с помощью воды. Кроме золы и шлака в составе ЗШС находятся частицы несгоревшего топлива, так называемый недожог, количество которого составляет 10–25 %.

Объектом исследования являются отходы шлака после сжигания угля на Северской ТЭЦ. Целью исследования является определение фракционного состава шлака, разделение его в

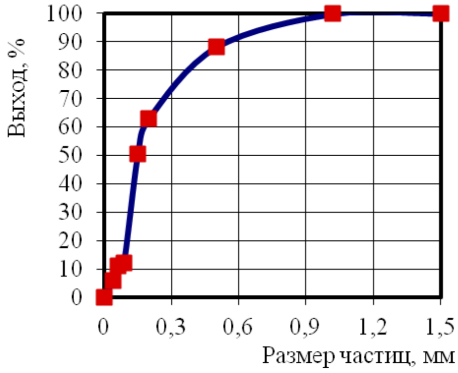


Рис. 1. *Фракционный состав шлака*

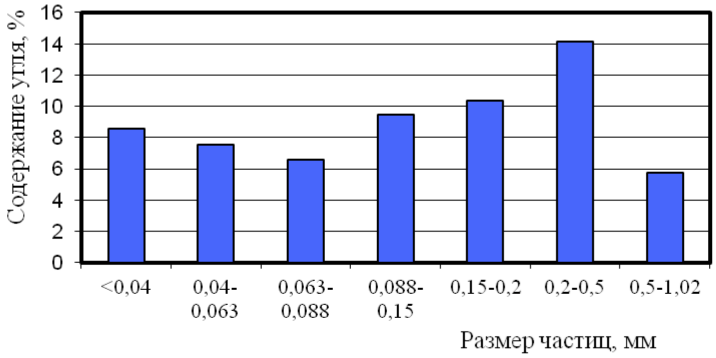


Рис. 2. *Гистограмма содержания угля в шлаковых отходах различных фракций*

Таблица 1. Содержание легкой и тяжелой фракций в шлаке

Плотность тяжелой жидкости, г/см^3	Масса навески, г	Выход, %
>3,30	0,74	50,3
2,96–3,30	0,66	44,9
<2,96	0,07	4,8

тяжелой жидкости и определение недожога в каждой фракции.

Фракционный состав шлака определяли ситовым методом. Как видно из рис. 1, размер шлаковых частиц представлен в основном фракцией от 88 мкм до 1000 мкм и составляет 87,5 %.

После определения фракционного состава шлака исследовалось содержание тяжелой (ТФ) и легкой (ЛФ) фракций в шлаке. Навеска шлакового песка помещалась в воронку с краном, куда наливалась тяжелая жидкость, в качестве которой использовались бромоформ плотностью 2,96 г/см^3 и перфторметилметапентан плотностью 3,30 г/см^3. Результаты опыта приведены в табл. 1, из которой видно, что 50,3 % частиц имеют плотность более 3,30 г/см^3, а частиц с плотностью менее 2,96 г/см^3 всего 4,8 %.

Дальнейшие исследования проводились для определения недожога, содержащегося в каждой фракции шлака и в образцах, полученных в тяжелых жидкостях. Образцы шлака прокаливались в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 4-х часов, после чего определяли убыль веса образцов, представленной на рис. 2.

Как видно из гистограммы, наибольшее количество несгоревшего угля находится во фракции 0,2–0,5 мм и составляет 14,2 %, меньшее количество (5,7 %) содержится во фракции 0,5–1,02 мм.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что общее количество несгоревшего угля в шламе составляет 8,9 %.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Д.А. Забелин, А.С. Чайникова, Н.Е. Щеголева
Научный руководитель – к.т.н. А.С. Чайникова

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио 17, lab13@viam.ru

Прозрачная керамика на основе оксинитрида алюминия (AlON) – материал, обладающий уникальным сочетанием оптических и механических свойств, который перспективен для применения в различных областях промышленности в качестве ударопрочных окон, прозрачных видимой и ИК-области. Наиболее распространенным аналогом AlON является монокристаллический сапфир, однако изготовление изделий из него является дорогим и малопродуктивным. Промышленное производство прозрачных материалов на основе AlON отсутствует в РФ, в то время как в США оксинитрид алюминия широко востребован и выпускается в промышленных масштабах. В связи с этим проведение исследований в области синтеза прозрачной керамики AlON продолжает оставаться актуальным.

По диаграмме состояния псевдобинарной системы Al_2O_3–AlN, представленной в работе [1], можно установить состав (35,7 мол. % AlN; 64,3 мол. % Al_2O_3), температуры образования (1700 °С) и плавления (2165 °С) фазы γ-AlON. Основным недостатком синтеза керамики AlON является высокая температура ее спекания. Одним из способов ее снижения является введение спекающей добавки Y_2O_3 в количестве 0,6 мас. %, способствующей образованию жидкой фазы на границах зерен AlON и интенсификации процесса уплотнения керамики [2].

Другим способом снижения температуры является применение искрового плазменного спекания (ИПС) Al_2O_3 и AlN [3], основными достоинствами которого являются возможность достижения высоких скоростей нагрева и охлаждения и 100 %-ного уплотнения заготовки при более низких температурах и временах обработки, чем традиционный обжиг или горячее прессование. Однако работы по получению

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов керамики AlON, полученных на основе субмикронных порошков

№ образца	Содержание Y_2O_3, мас.%	Диаметр образца, мм	Т (ИПС), °С	$П_о$, %	$\rho_{каж}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %	$К_{1С}$, МПа•м$^{1/2}$	H_V, ГПа
1	0	50	1600	0,2	3,64	98,4	3,6	17
2	0,6	50		0,1	3,67	99,2	3,7	17
3	0	50	1700	0,8	3,61	97,6	3,5	17
4	0,6	50		0,1	3,66	98,9	3,5	17

AlON данным методом до сих пор были проведены лишь на образцах диаметром не превышающем 20 мм.

Таким образом, целью данной работы является синтез образцов керамики на основе AlON диаметром 50 мм методом ИПС и изучение влияния гранулометрического состава исходных порошков, введения добавки Y_2O_3 и условий синтеза на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства.

Для проведения исследований из смесей микронных и субмикронных порошков Al_2O_3 и AlN были изготовлены образцы керамики с добавкой и без добавки Y_2O_3 в количестве 0,6 мас.% методом ИПС при температурах 1600 и 1700 °С с выдержкой в течение 1 ч и давлении 50 МПа.

Результаты измерений пористости, плотности и микротвердости образцов показали, что использование субмикронных порошков для синтеза керамики является более предпочтительным, поскольку приводит к интенсификации процесса образования фазы AlON и повышению ее физико-механических свойств.

В таблице 1 представлены значения физико-механических свойств образцов керамики AlON, полученных на основе субмикронных порошков. Установлено, что образцы, содержащие спекающую добавку Y_2O_3, характеризуются меньшей открытой пористостью, более высокой плотностью и трещиностойкостью, что объясняется взаимодействием Y_2O_3 с Al_2O_3 в процессе спекания с образованием жидкой фазы между зернами, которая способствует более полному фазовому превращению AlN и Al_2O_3 в AlON. При этом повышение температуры ИПС до 1700 °С приводит к снижению значений физико-механических свойств. Вероятно, это может быть обусловлено бóльшим размером зерен AlON, образовавшихся в процессе ИПС при более высоких температурах.

Список литературы

1. *McCauley J. W. et al. // Journal of the European Ceramic Society, 2009.– V.29.– №2.– P.223–236.*
2. *Li X., Luo J., Zhou Y. // Journal of the European Ceramic Society, 2015.– V.35.– №7.– P.2027–2032.*
3. *Sahin F. C., Kanbur H. E., Apak B. // Journal of the European Ceramic Society, 2012.– V.32.– №4.– P.925–929.*

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИММЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

М.Г. Захарова

Научный руководитель - к.х.н. Л.Е. Устиненкова

ООО «ЭДМ-К1»

19202, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Б. Смоленский 10, L.Ustinenkova@gmail.com

Иммерсионные покрытия благородными металлами золотом и серебром находят широкое применение в производстве печатных плат и микроэлектронике как финишное покрытие под пайку и сварку. Наиболее известные из них химический никель – иммерсионное золото, иммерсионное серебро по меди, химический никель – иммерсионное серебро и т.д. Химический никель для представленных финишных покрытий является барьерным слоем и предотвращает диффузию металла – основы печатной платы на поверхность. Иммерсионное золото или серебро

защищают поверхность химического никеля от окисления, а процессы сборки происходят на поверхности никеля.

Осаждение иммерсионных покрытий – частный случай коррозии – основывается на протекании электрохимической реакции контактного обмена между электроотрицательным металлом основой (никель или медь) и ионами электроположительного металла (золото или серебро) в растворе. Скорость реакции определяется коррозионным поведением электроотрицательного металла, составом раствора, концентрацией ионов электроположительного металла в растворе и режимами проведения процесса.

Технологическая схема осаждения покрытия химический никель – иммерсионное золото включает в себя следующие этапы: подготовка поверхности, палладиевая активация, осаждение химического никеля толщиной не менее (3–4) мкм при температуре 90 °С и иммерсионное золочение при температуре 75 °С. Толщина иммерсионного покрытия при концентрации золота в растворе 1,0 г/л за 10 минут достигает 0,15 мкм, за 20 минут – 0,20 мкм. Покрытие прекрасно выдерживает несколько циклов пайки при монтаже электронных компонентов и сохраняет свое назначение после длительного межоперационного хранения. Имеются положительные результаты при монтаже ультразвуковой сваркой. Иммерсионное серебряное покрытие по меди толщиной 0,25 мкм уступает золотому. Срок межоперационного хранения значительно сокращается за счет склонности серебра к потемнению и взаимной диффузии между медью и серебром. Осаждение в этом случае промежуточного покрытия химического никеля исключит влияние диффузии меди.

Химический никель представляет собой сплав никеля с фосфором. Именно от содержания фосфора в сплаве зависит качество осаждаемых серебряных покрытий. В данной работе сделан акцент на изучение растворения сплава никель – фосфор при осаждении иммерсионного серебра, которое можно характеризовать как коррозионное поведение сплава никель-фосфор.

Анодные поляризационные кривые растворения никеля и сплавов никеля различного состава получали на потенциостате типа P-30J фирмы Elins в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ/с в растворах для осаждения иммерсионного серебра. Опытные образцы (рабочий электрод) изготавливали из никелевой ленты марки НП2 с осажденным на нее химическим никелем толщиной не менее 10 мкм. В работе исследовали никелевые покрытия с содержанием фосфора (вес. %): 0; 6,4 и 12,2. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный.

Анодная поляризационная кривая растворения кристаллического никеля в растворе, содержащем сульфаминовую кислоту как основной компонент, характеризуется наличием области активного растворения и протяженной площадкой пассивации 1000 мВ при 0,36 А/дм^2. Высокая коррозионная устойчивость никелевых покрытий объясняется образованием на поверхности дефектной кристаллической структуры никеля плотной оксидной пленки NiO, которая ограничивает контакт с раствором кислоты. При растворении химически осажденного никеля с содержанием фосфора в покрытии 6,4 вес.% и 12,2 вес.% и характеризующегося аморфной структурой, вид поляризационной кривой существенно изменяется. Область пассивности исчезает и наблюдается заметный рост анодного тока в области потенциалов от –100 до 300 мВ. При этом на поверхности никеля при длительном растворении образуется пористый, плохо сцепленный черный слой фосфора. Это заметно выражается при содержании фосфора 12,2 вес.%.

Сравнение полученных результатов потенциодинамических измерений в исследуемых растворах указывает на низкую коррозионную устойчивость аморфного сплава Ni–P с содержанием фосфора 12,2 вес.% по сравнению с никелем с кристаллической структурой. Именно с низкой коррозионной устойчивостью связан выбор химического никеля в качестве подслоя в иммерсионных покрытиях. Именно это свойство дает возможность осаждать равномерные иммерсионные покрытия золотом и серебром.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕЗОБЖИГОВЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.С. Захарова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.Н. Клименко
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, klimenko.muctr@gmail.com

Одним из основных направлений развития современного строительного материаловедения является разработка новых видов эффективных и долговечных материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Долговечность материалов оценивают по степени изменения их структуры и свойств в результате длительного воздействия различных агрессивных факторов (механических, физических, химических, биологических и др.), имитирующих процесс эксплуатации [1]. Поэтому важнейшей задачей является не только достижение повышенных эксплуатационных свойств, но и сохранение уровня механической прочности, износостойкости, водостойкости, морозостойкости и коррозионной стойкости при продолжительном постоянном или циклическом воздействии агрессивных факторов.

Для традиционных строительных материалов изучены механизмы коррозии и способы их защиты от агрессивных воздействий. Разрабатываемые авторами безобжиговые высококремнеземистые материалы по структуре и способу производства отличаются от традиционных строительных материалов, поэтому требуются отдельные исследования для установления механизмов взаимодействия безобжиговых щелочеактивированных высококремнеземистых систем с различными агрессивными средами, в первую очередь биологическими и химическими. Практическая ценность таких исследований заключается в разработке новых эффективных методов и средств защиты безобжиговых материалов от коррозии в том числе еще на этапе разработки составов и технологии изготовления строительных материалов. Особенно актуальными являются исследования, направленные на разработку комплексного подхода к повышению коррозионной устойчивости, включающего реализацию различных методов воздействия на свойства и структуру материала еще на стадии разработки, т.е. в предэксплуатационный период.

Объектом исследования в данной работе являются высококремнеземистые композиционные материалы безобжигового твердения на основе природного кварцевого сырья, промышленных отходов и щелочного связующего.

В ходе исследований синтезированы высококремнезёмистые материалы (до 95 мас.% SiO_2) на основе кварцевого песка (Раменский ГОК; ГОСТ 8736-93), гранулированного доменного шлака (ПАО «Тулачермет»; ГОСТ 3476-74) и жидкостекольного связующего (натриевое жидкое стекло ООО «Быт Сервис Аква»; ГОСТ 13078-81) с использованием энергоэффективной безобжиговой технологии и комплексной активации сырьевых смесей (механической, химической, термической). Состав сырьевых смесей изменяли в следующих пределах: кварцевый песок – 48÷15 мас.%; доменный шлак – 30÷65 мас.%; жидкое стекло – 18÷22 мас.%. Условия синтеза: совместный тонкодисперсный помол сырьевых компонентов, полусухое прессование образцов и последующая тепловлажностная обработка при 95±5 °С в течение 5–6 часов. Достигнуты следующие значения эксплуатационных характеристик в зависимости от состава композитов: предел прочности при сжатии – 95−140 МПа; предел прочности при изгибе – 20–50 МПа; истираемость 0,09–0,15 г/см^2; водостойкость (Кразмягчения) – 0,8–1; биостойкость (степень обрастаемости грибами – 0); морозостойкость – F100; химстойкость по отношению к разбавленным и концентрированным растворам неорганических кислот (HNO_3, H_2SO_4, HCl) – не менее 95%, химстойкость по отношению к разбавленным растворам щелочей (NaOH) – не менее 98%.

На основе результатов выполненных структурных и физико–химических исследований высококремнеземистых композиций проведен анализ и выявлены особенности их структурообразования, определяемые природой и реакционной способностью наполнителя (рядовой кварцевый песок, механоактивированный кварцевый песок, механоактивированная смесь доменного шлака и кварцевого песка) и заклю-

чающиеся в различной степени полимеризации гелевидных фаз разного химического состава (силикатных, кальцийсиликатных и кальцийалюмосиликатных), образующихся в результате взаимодействия наполнителей с щелочным активатором – натриевым жидким стеклом, а также в образовании волокнистых кристаллов, повышающих прочность контактов и степень уплотнения структуры материала.

Работы по изучению биологического сопротивления высококремнеземистых материалов ведутся совместно с исследовательской группой кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Полученные в настоящее время результаты дают основание полагать, что использование устойчивых по отношению к биофакторам сырьевых компонентов, введение жидкого стекла в состав высококремнеземистых щелочеактивированных материалов, а также меры по повышению их плотности и непроницаемости благоприятно влияют на их биостойкость [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.

Список литературы

1. *Zhang J. et al. Durability of alkali-activated materials in aggressive environments: A review on recent studies // Construction and Building Materials, 2017.– V.152.– P.598–613.*
2. *Михайленко Н.Ю. и др. Высококремнезёмистые композиционные материалы с повышенным сопротивлением биокоррозии // Материаловедение, 2017.– №5.– С.43–47.*

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПРОВОДОВ ОКСИДА ЦИНКА НА ПОДЛОЖКАХ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЁВ

А.А. Иванова, А.А. Бобков
Научный руководитель – д.ф-м.н., профессор В.А. Мошников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5, root@post.etu.spb.ru

В последнее время оксид цинка (ZnO) находит широкое применение в различных областях науки и технике. Особое внимание оксид цинка привлекает в создании газочувствительных сенсоров, где выступает в качестве чувствительного элемента. Основными преимуществами хеморезистивных газовых сенсоров на основе оксида цинка являются высокая чувствительность, биосовместимость и низкая стоимость [1].

Интерес к ZnO, как сенсорному материалу, обусловлен рядом его электрофизических свойств, таких как, высокая температура плавления и теплопроводность, большая энергия связи экситонов (60 МэВ), большая ширина запрещенной зоны (3,37 эВ), фоточувствительность, химическая стабильность, биологическая совместимость, пьезо- и пироэффект [2]. Большинство полупроводниковых газовых сенсоров работают при повышенных температурах, что делает их применение небезопасным и энергозатратным при использовании их в автономных системах. Поэтому, задача получения сенсорных элементов с высокой чувствительностью, работающих при комнатной температуре является актуальной. В последнее время, для увеличения выходных характеристик проектируемых приборов на основе наноструктур ZnO, используют так называемые «развитые» подложки или подложки с высокой удельной поверхностью. Благодаря большой площади поверхности увеличивается число адсорбционных центров, а, следовательно, и чувствительность прибора.

В данной работе были получены нанопровода оксида цинка на подложках n-Si (100), с использованием трехстадийного гидротермального метода, состоящего из образования затравочных островков ZnO, роста нанопроводов оксида цинка в форме «цветка» и процессов вытравливания подложек Si. Предварительно подложки Si последовательно очищались в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде в течение 10 мин. каждый в ультразвуковой ванночке. После очистки Si пластин слой затравочных островков оксида цинка был получен путем нанесения на поверхность методом *spin-coating* (центрифугирование) 10 mM гексагидрата нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и 10 mM гекаметилентетрамина (HMTA), растворенных

в этаноле, с последующим отжигом в печи при 100 °C в течение 3 минут. Процедура нанесения и отжига повторялась 3 раза. Наноструктуры оксида цинка синтезировали на затравочных слоях в смешанном растворе 40 mM нитрата цинка и 40 mM HMTA, растворенного в дистиллированной воде. Гидротермальный синтез проводился в термостате при температуре 90 °C в течение 1,5 часов. Затем наноструктуры ZnO помещали в смешанный раствор 40 mM нитрата цинка, 40 mM HMTA и 4 mM NH_4OH, растворенного в воде и выдерживали в течение 4–6 часов. После процесса травления все образцы промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе.

В результате травления Si нанопровода ZnO выступали в качестве маски травления, а протравленная область Si представляла собой наклонные «столбцы», так как травление осуществлялось по граням с низкой поверхностной энергией. Во время травления подложки Si нанопровода ZnO не подвергаются травлению и сохраняют свою форму из-за постоянной подачи источника ZnO в раствор. Применяя этот принцип, могут быть получены наноструктуры с различной формой и большой площадью поверхности путем одновременного роста и селективного травления. Полученные таким образом наноструктуры могут быть применены к широкому спектру устройств, таких как химические датчики, катализаторы и фотоэлектрические устройства.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-20239).

Список литературы

1. *Бобков А.А., Васина Е.С., Головин В.С., Налимова С.С. Исследование газочувствительных нанокомпозитных слоев системы «оксид цинка - диоксид кремния» // Наноиндустрия и технологии будущего, 2014.– С.54–55.*
2. *Евстафьева М.В. Перспективные материалы на основе наностержней оксида цинка: газофазный синтез, легирование и уф сенсорные свойства, канд. физ-мат. наук. Черноголовка: Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 2017.– 118с.*

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ТЕТРАЗОЛА

А.Д. Иванова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.Г. Лавренова

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, alina1901@ya.ru

Поиск новых типов магнитно-активных координационных соединений является актуальной задачей, как для развития фундаментальной координационной химии, так и для создания современных магнитных материалов.

Получен ряд новых соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными тетразола состава $Ni(datz)_2(C_2N_3)_2$ (datz=1,5-диаминотетразол), $Cu(tzpy)_2Cl_2$, $Ni(tzpy)_2(C_2N_3)_2$ (tzpy=2-(1H-тетразол-1-ил)пиридин), Cu(tButz)Br_2, Ni(tButz)Cl_2•H_2O (tButz=1-третбутилтетразол).

Проведена идентификация комплексов методами CHN-анализа, ИК-спектроскопии, РФА. Данные РФА показали, что все соединения кристаллические. Выращены монокристаллы соединений $Cu(tzpy)_2Cl_2$ и $Co(tzpy)_2Cl_2$•H_2O, методом РСА определены их кристаллические структуры.

В структуре $Cu(tzpy)_2Cl_2$ медь(II) находится в плоскоквадратном окружении, координационный узел CuN_2Cl_2. Лиганд координирован монодентатно атомом N(4) тетразольного кольца. Хлорид-ионы проявляют мостиковую функцию и связывают фрагменты между собой в бесконечные линейные цепочки.

В структуре $Co(tzpy)_2Cl_2$•H_2O кобальт(II) находится в искаженно-октаэдрическом окруже-

нии, узел CoN_3Cl_2O. Один из лигандов координирован монодентатно атомом N(4) тетразольного кольца, а другой – бидентатно-циклически атомом N(2) тетразольного кольца и пиридиновым атомом азота.

Методом статической магнитной восприимчивости изучена зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для комплекса меди(II) с 2-(1H-тетразол-1-ил)пиридином. Значение $\mu_{эфф}$ при 300 K составляет 1,78 μB и хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 1,73 μB. При понижении температуры до 70 K $\mu_{эфф}$ практически не меняется, затем уменьшается до 1,29 μB при 5 K. Уменьшение $\mu_{эфф}$ при понижении температуры указывает на проявление обменных взаимодействий между ионами меди(II) антиферромагнитного характера.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

М.А. Ивашина
Научный руководитель – д.т.н., профессор И.Н. Борисов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46, mashaiva15@mail.ru

Современное строительство, основанное на новых технологиях и способах его осуществления, обуславливает необходимость разработки специальных действенных цементов, модернизирующих технический уровень в строительной промышленности.

Сульфоалюминатные цементы – вяжущие вещества, при гидратации которых формируются гидросульфоалюминаты кальция, играющие важную роль в обеспечении свойств твердеющего цементного камня [1]. Они характеризуются высокой скоростью твердения, обеспечивают самонапряжение и расширение цементного камня в ходе твердения.

Производство сульфоалюминатных цементов, которые содержат более 40% сульфоалюмината кальция, требует применения дефицитных сырьевых материалов – чистых бокситов, технического глинозема, что существенно удорожает и, как результат, ограничивает производство этого вида цемента [2, 3]. В тоже время в химической и металлургической промышленностях образуется значительное количество техногенных материалов, которые потенциально пригодны для промышленного производства цементов по химическому составу.

Следовательно, представляет практический и научный интерес разработка технологии сульфоалюминатных цементов с использованием отходов.

Для исследования были приготовлены сырьевые смеси на основе известняка и техногенных материалов: алюминиевого шлака и фосфогипса с разными сульфатными модулями S=0,26; 0,30 и 0,34 (смеси №1–3).

Обжиг сырьевой смеси проходил в силитовой печи при температуре 1300 °C. Изотермическая выдержка – 1 час. Обожженный материал резко охлаждался на воздухе. Уровень спекаемости образцов оценивали по содержанию $CaO_{св}$, оставшегося после обжига. Из проведенного анализа узнали, что оксид кальция полностью усвоился в клинкерах. Химический состав клинкеров выполняли в лаборатории БГТУ имени В.Г. Шухова (табл. 1).

Минералогический состав образцов (по данным РФА) представлен основными минералами: $C_3A_3C\hat{S}$ (d=3,766; 2,996; 2,679 Å); β-C_2S (d=2,793; 2,748; 2,612 Å). Свободного сульфата кальция в клинкерах не наблюдается. В качестве примесного минерала в пробах присутствуют только алюмоферриты кальция. Интенсивность дифракционных максимумов сульфоалюмината кальция (d=3,76 Å) наибольшая в клинкере №3, что свидетельствует о большей реакционной способности клинкера с сульфатным модулем

Таблица 1. Химический состав клинкеров, масс.%

Клинкер	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	SO_3
№1	42,22	36,89	10,66	3,63	3,13	1,33
№2	42,33	36,38	10,20	3,57	3,04	2,16
№3	42,83	34,70	10,10	3,52	2,92	2,90

Таблица 2. Прочность на сжатие исследуемых цементов, МПа

Цементы	Время твердения, сут				
	1	3	7	14	28
№1	29	32	24	28	36
№2	32	31	25	38	40
№3	36	37	44	52	56

S = 0,34.

Из полученных спеков были приготовлены цементы. Содержание гипса в составе цемента – 15 %, дисперсность – $S_{уд.}$ ~ 320 м^2/кг.

Физико-механические испытания образцов (табл. 2), которые были изготовлены при нормальной густоте и твердевшие в нормальных условиях, показали, что прочность цемента на основе клинкера с сульфатным модулем S = 0,34 выше, в отличие от цементов на основе клинкеров с сульфатными модулями S = 0,26 и 0,30. Повышенные прочностные характеристики цементного камня определены высоким содержанием основного клинкерного минерала – сульфоалюмината кальция – в количестве 59,9 %.

Проведенные исследования показывают техническую возможность производства качественных сульфоалюминатных клинкеров с использованием техногенного материала – фосфогипса и шлака вторичной переплавки алюминия.

Список литературы

1. *Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы.– М.: Стройиздат, 1986.– 208с.*
2. *Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров.– М.: ВНИИЭСМ, 1991.– 55с.*
3. *Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. // Технологии бетонов, 2014.– №2.– С.8–11.*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO

Е.А. Изосимова, Е.С. Лютова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, eowacom@gmail.com

В области медицинских исследований широкое применение находят кальций-фосфатные материалы, которые относятся к классу биоактивных изделий. Высокий интерес к таким материалам обусловлен способностью к образованию апатитоподобных структур, состав которых эквивалентен минеральной фазе в кости [1]. Образование апатитоподобного слоя способствует естественному восстановлению костной ткани.

Российскими и зарубежными учеными доказана биоактивность оксидной системы SiO_2–P_2O_5–CaO [2]. Одним из способов получения необходимых микроскопических и макроскопических свойств, повышающих биоактивность данной системы является добавление магния. Магний входит в первую четверку минералов в организме, а по содержанию в клетке занимает второе место. Кроме того, магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов [3].

Были получены пленкообразующие растворы на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния. Для исследования физико-химических свойств материалов на основе оксидной системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO были выбраны составы со следующим содержанием оксидов: 1 состав: 52–18–25–5; 2 состав: 52–18–20–10; 3 состав: 52–18–15–15; 4 состав: 52–18–10–20 масс. %, соответственно.

Кинематическая вязкость растворов определена в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 по времени истечения определенного объема жидкости при комнатной температуре. Для четырех выбранных составов в первые сутки вязкость растворов имеет значение в интервале от 1,72 до 1,82 мм^2/с. На вторые сутки в растворах с

содержанием магния 5, 10 и 15 масс.% наблюдалось значительное уменьшение вязкости, а на третьи сутки выпадение белого мелкодисперсного осадка. Раствор с содержанием магния 20 масс.% устойчив в течение 13 суток.

Выпадение осадка в растворах с содержанием магния 5, 10 и 15 масс.% связано с тем, что в растворах помимо процессов гидролиза и поликонденсации присутствует электростатическое взаимодействие между растворенными ионами и молекулами растворителя, которые могут приводить как к повышению, так и к понижению значения вязкости. Так как вязкость растворов уменьшается, а реакции гидролиза и поликонденсации протекают практически мгновенно, то уменьшение вязкости происходит за счет электростатического взаимодействия растворенных ионов и молекул растворителя – этилового спирта.

На основании данных термического анализа и ИК-спектроскопии порошков, отожженных в интервале температур 250−800 °С были определены основные стадии процесса формирования оксидной системы.

В области температур от 25 до 200 °С наблюдается удаление физически и химически связанной воды.

В области от 200 до 600 °С происходит сгорание спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, а также разложение нитратов.

При температуре выше 600 °С происходят переходы аморфных структур в кристаллические.

Рентгенофазовых анализом подтверждено, что при 600 °С образцы с различных содержанием магния в системе являются аморфными. При 800 °С в образце с содержанием магния 5 масс.% определены фазы кварц SiO_2, витлокит $Ca_{2,589}Mg_{0,411}(PO_4)_2$. В образцах с содержанием магния 10, 15 и 20 масс.% идентифицируются фазы β-кристобалит SiO_2, стенфилдит $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$.

По результатам растровой электронной микроскопии и методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что поверхность дисперсных материалов имеет неоднородную пористую структуру с равномерным распределением элементов.

Список литературы

1. *Owens G.J., Singh R.K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J.S. Sol-gel based materials for biomedical applications // Progress in Materials Science, 2016.– Vol.77.– P.1–79.*
2. *Борило Л.П., Лютова Е.С. Синтез и свойства биоактивных тонкопленочных материалов на основе систем SiO_2–P_2O_5–CaO и SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 // Неорганические материалы, 2017.– Т.53.– №4.– С.1–6.*
3. *Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashaee D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review // Ceramics International, 2015.– Vol.41.– №6.– P.7241–7251.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБАМИДА

С.Д. Исмоилов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

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

Карбамид (мочевина) – химическое соединение, диамид угольной кислоты с формулой $(NH_2)_2CO$. Главным образом применяется в качестве азотного удобрения. Показатели качества минеральных удобрений определяются совокупностью тесно связанных друг с другом характеристик, таких как: содержание питательных веществ, гигроскопичность, гранулометрический (фракционный) состав, прочность гранул, насыпная плотность и другие. Нормы по показателям качества устанавливаются соответствующими нормативно-техническими документами на минеральные удобрения [1–4].

Целью работы является определение основных показателей качества карбамида $(NH_2)_2CO$.

В качестве объекта исследования был выбран

Таблица 1. Результаты определения содержания воды в карбамиде высушиванием в сушильном шкафу

№	Масса навески, (г)	Масса бюкса, m (г)	Масса навески с бюксом до сушки, m_O (г)	Масса навески с бюксом после сушки, I (г)	Содержание воды в карбамиде, W_i, % масс.	Температура сушки, °С
1	5,0	30,826	35,829	35,818	0,2200	65
2	5,0	29,331	34,331	34,323	0,2001	65
3	5,002	28,936	33,938	33,911	0,2413	65

карбамид, произведенный в АО «Fargo'naazot». При проведении исследований определялось наличие влаги и статическая прочность карбамида.

Для каждого вида удобрения или других неорганических веществ выбирается подходящий метод определения влажности в зависимости от свойств удобрения, а также характера распределения влаги в веществе. Для определения влаги в карбамиде использован метод высушивания в сушильном шкафу [2, 5]. В таблице 1 приведены полученные данные.

Полученные результаты определения содержания воды в карбамиде позволяют сделать вывод о том, что исследуемый материал соответствует нормам ГОСТ.

Также была определена статическая прочность карбамида. Метод основан на определении предельной силы, необходимой для разрушения гранулы испытуемого материала (рисунок 1) между двумя параллельными плоскостями [5, 6].

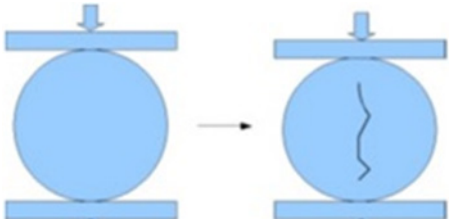


Рис. 1. *Схема разрушения гранулы*

Статическую прочность гранул (Р) в МПа вычисляли по формуле:

$$P = F/S$$

где F – сила, необходимая для разрушения одной гранулы, Н; S – площадь сечения гранулы, мм;

В результате испытаний было установлено, что статическая прочность гранул исследуемого карбамида составляет 2,22 МПа, что полностью отвечает требованиям ГОСТ.

Список литературы

1. *ГОСТ 2081-2010 Карбамид. Технические условия.– М.: Изд-во Стандартинформ, 2010.– 20с.*
2. *ГОСТ 20851.4-75 Удобрения минеральные. Методы определения воды.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2000.*
3. *ГОСТ 21560.0-82 Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*
4. *ГОСТ 21560.1-82 Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*
5. *ГОСТ 21560.2-82 Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*
6. *ГОСТ 21560.5-82 Удобрения минеральные. Метод определения рассыпчатости.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

С.О. Казанцев, А.Н. Фоменко, А.Н. Кондранова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., чл.-к. РАН, директор ИФПМ СО РАН С.Г. Псахье

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

В настоящее время актуальным является поиск новых соединений и лекарственных форм, обладающих ярко выраженными антимикробными свойствами. Прежде всего, это связано с возрастанием резистентности микроорганизмов к существующим антибиотикам. В литературе хорошо описана антимикробная активность наночастиц меди [1], серебра [2] и других наночастиц. Использование биметаллических частиц может расширить спектр их возможностей, поскольку они способны приобретать свойства, не характерные монометаллическим наночастицам и их смесям. Известно, что на поверхности частиц дисперсной фазы в следствии их ионизации или адсорбции ионов образуется двойной электрический слой, одной из характеристик которого является дзета-потенциал [3]. Исследование дзета-потенциала позволит изучить поверхностные свойств наночастиц и предсказать возможные механизмы взаимодействия поверхности наночастиц с мембраной клеток и микроорганизмов, а также возможные направления модификации поверхности для улучшения антимикробной активности.

В работе исследованы электрокинетические свойства наночастиц Ag, Cu и Ag/Cu с различным соотношением металлов. Для определения дзета-потенциала готовили суспензию нанопрошка в дистиллированной воде с концентрацией 2 мг/мл, обрабатывали ультразвуком в течении 3–5 минут и проводили измерение в U-образной кювете на приборе ZetaSizer Nano ZSP.

Исследования показали, что из спектра выбранных наночастиц только наночастицы серебра обладают отрицательным дзета-потенциалом, все остальные обладают положительным дзета-потенциалом (таблица 1). При изменении соотношений металлов в системе Ag/Cu происходит незначительное изменение дзета-потенциала.

Для исследования влияния наночастиц на культуру клеток ДК-4 готовили суспензий наночастиц с концентрацией 10, 50 и 100 мкг/мл. Проводили инкубацию в течении 24 часов при температуре 37 °C. После чего клетки промывали, открепляли, окрашивали трипановым синим и подсчитывали в камере Горяева.

Показано, что наночастицы серебра, имея отрицательный дзета-потенциал значительно хуже подавляют пролиферацию клеток, чем наночастицы меди и бикомпонентные наночастицы. При взаимодействии серебра с клетками количество живых клеток составляло около 80 % при концентрации 10 и 50 мкг/мл. При взаимодействии положительных наночастиц Cu количество живых клеток составляло менее 40 % при концентрации порошка 10 и 50 мкг/мл. В случае Ag/Cu в зависимости от соотношения компонентов при концентрации 10 мкг/мл количество живых клеток составляло около 50–60 %, при концентрации 50 мкг/мл количество живых клеток составляло около 30–40 %. При концентрации 100 мкг/мл на всех порошках наблюдалось подавление жизнеспособности, которое вероятнее всего связанное с высокой концентрацией наночастиц. Такой результат, вероятнее всего связан с тем, что наночастицы имеющие положительный дзета-потенциал взаимодействуют с отрицательно заряженной мембраной клетки, в следствие чего возможно перераспределение активных групп на мембране клеток или разрушение мембраны и гибель клеток. Возможно предположить, что аналогичная тенденция будет наблюдаться при действии данных наночастиц на бактерии.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научнго фонда (Грант № 17-79-20382).

Таблица 1. Дзета-потенциал наночастиц

Металл	Соотношение	ξ-потенц., мВ
Ag	–	–19,00±0,5
Cu	–	+26,90±0,25
Ag/Cu	94/6	+28,00±0,40
	65/35	+31,1±0,40
	22/78	+24,60±0,50

Список литературы

1. *Ржеусский С.Э., Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Нанодиагностика и антимикробные свойства наночастиц меди // Вестник фармации, 2014.– №3(65).– С.62–68.*
2. *Silver S., Plung L.T., Silver G. Silver as biocides in burn and wound ressings and bacterial resistance to silver compounds // J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2007.– V.33.– №7.– P.627–634.*
3. *Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии химии. Поверхностные и дисперсные системы.– М.: Химия, 1989.– 464с.*

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЕНОСТЕКЛО С ПОКРЫТИЕМ

М.Р. Каймонов, К.В. Дорожкин
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, snoopmax01@yandex.ru

Крайне высокочастотное электромагнитное излучение – это миллиметровые электромагнитные волны, с частотой от 3 до 300 ГГц, источниками которых являются излучающие объекты, заряженные частицы, антенны, колебательные контуры и др.

При работе КВЧ-радиоэлектронных устройств электромагнитные волны создают значительные помехи, снижают точность измерений и электромагнитную совместимость аппаратуры. Высокочастотное излучение в большом количестве негативно влияет не только на работу различных устройств, но и непосредственно на человека. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на разработку экологичных и легковесных радиопоглощающих материалов, эффективных в высокочастотном диапазоне. К таким материалам относится пеностекло, данный материал обладает способностью снижать уровень отраженного и прошедшего электромагнитного излучения [1] в сочетании с комплексом высоких теплотехнических характеристик, негорючестью, влагостойкостью и долговечностью [2, 3]. В тоже время пеностекло уступает по эффективности радиопоглощения некоторым видам поглотителей, поэтому ведутся работы по модификации пеностекла путем введения в его состав различных добавок для улучшения данных свойств, особенно в крайне высокочастотной области (свыше 100 ГГц), которая относится к малоизученной.

Цель работы – провести измерения электромагнитного отклика от плоских образцов пеностекла, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), и установить влияние электромагнитного излучения на радиопоглощающие характеристики модифицированного пеностекла в диапазоне частот 120–260 ГГц.

Выбор МУНТ в качестве модифицирующей добавки обусловлен известными свойствами нанотрубок: прочность, гибкость, проводимость. Данные свойства обеспечивает каркасная структура материала. При взаимодействии электромагнитной волны с МУНТ она равномерно распределяется по всей поверхности материала.

В работе использованы МУНТ с удельной поверхностью 300 м^2/г и диаметром 10 нм, синтезированные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), МУНТ вводились путем нанесения на пеностекло покрытия, содержащего трубки в количестве 0,5 мас.%. Объектом исследования выбрано промышленное блочное пеностекло, полученное с использованием сажи. Измерения коэффициентов отражения, прохождения и поглощения образцов проводились на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 «Центра радиоизмерений ТГУ».

Композиция для покрытия готовилась на основе жидкого стекла с добавлением определенных компонентов. Для равномерности распределения трубок в покрытии использована ультразвуковая ванна. Продолжительность ультразвуковой обработки определялась экспериментальным путем и составила 20 минут. Гелеобразная композиция наносилась на образцы пеностекла тонким слоем, с последующей сушкой при комнатной температуре.

По результатам исследования электромагнитных характеристик образцов пеностекла в зависимости от частоты излучения установлено следующее. Максимальное значение коэффи-

циента поглощения имеет образец с покрытием (0,98 от. ед.), причем коэффициент не изменяется во всем исследуемом диапазоне частот, в отличие от пеностекла без покрытия. Для образца с покрытием коэффициент поглощения увеличился в 4,75 раз на частоте 120 ГГц и в 1,75 раз на частоте 260 ГГц, а коэффициент прохождения уменьшился в 78 раз на частоте 120 ГГц и в 42 раз на частоте 260 ГГц.

Проведенное исследование показало, что поверхностная модификация пеностекла МУНТ повышает его радиопоглощающую способность в диапазоне крайне высоких частот. Модифицированное пеностекло рекомендуется для устройства безэховых камер и для облицовки помещений с целью снижения вредного влияния микроволнового излучения.

Список литературы

1. *Сусляев В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С., и др. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2012.– Т.55.– №9/2.– С.312–314.*
2. *Bernardo Enrico, Scarinci Giovanni, Hreglich Sandro // Glass Sci. and Technol.: International Journal of the German Society of Glass Technology (DGG), 2005.– №1.– С.7–11.*
3. *Wu J.P., Boccaccini A.R., Lee P.D., Rawlings R.D. // European Journal of Glass Science and Technology, Part A Glass Technology, 2007.– V.48(3).– С.133–141.*

ПОЛУЧЕНИЕ УПРОЧНЕННОЙ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ С ПРОНИЦАЕМЫМИ ПОРАМИ

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

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

Перспективность использования пористой керамики доказана многими исследованиями [1]. Такой тип керамики применяется в различных отраслях промышленности. Особую роль играет керамика на основе оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 за счет сочетания физико-химических свойств. Для получения пористой керамики на основе данных оксидов используют различные методы [1, 2]. Но наиболее простым и доступным методом является метод выгорающей добавки. Варьируя тип выгорающей добавки можно регулировать и морфологию будущих пор.

Целью исследования являлось получение пористой упрочненной керамики на основе оксидов системы Al_2O_3–ZrO_2 с проницаемыми порами методом кристаллизации выгорающей добавки в суспензии. Для получения данного материала использовался порошок оксида алюминия ($d_{ср}$=1,2 мкм) и порошок оксида циркония различной дисперсности ($d_{ср}$=0,23 мкм и $d_{ср}$=60 нм). Смесь оксидных порошков получали путем смешивания оксида алюминия и оксида циркония в мини-мельнице. Для получения упрочненной керамики были приготовлены 4 смеси с различным соотношением микронного и нанопорошка оксида циркония. Составы смесей представлены в таблице 1.

В качестве порообразующей добавки использовался карбамид. Использование карбамида обусловлено образованием кристаллов в виде тонких игл при его кристаллизации, а также сгоранием без остатка при спекании керамического материала. Гранулы карбамида растворялись в воде (t=80 °C) до получения насыщенного раствора. В полученный раствор добавлялась оксидная смесь до получения текучего шликера. Для предотвращения охлаждения шликера, и роста кристаллов карбамида, температура полученного шликера поддерживалась на уровне 60 °C. Часть шликера переливалась в формы, состоящие из металлического дна и полиуретановых стенок, после чего формы со шликером сразу охлаждались. Вторая часть шликера, также переливалась в формы, после чего проводилось вакуумирование горячего шликера для удаления пузырьков воздуха, а также для получения более вытянутых кристаллов карбамида. Затем, формы со шликером охлаждались. Охлаждение форм и, как следствие, рост кристаллов карбамида из суспензии (шликера) регулировались за счет строения формы (различной теплопроводности стенок и дна формы). Форма помещалась

Таблица 1. Составы исследуемых смесей на основе оксидов системы Al_2O_3–ZrO_2

№	Количество Al_2O_3, мас.%	Количество ZrO_2, мас.%	
		Нанопорошок	Микронный порошок
1	70	30	0
2	70	0	30
3	70	15	15
4	70	21	9

в лед таким образом, чтобы охлаждалось только металлическое дно. За счет различие в теплопроводности дна и стенок формы, а также за счет охлаждения только дна формы, в шликере достигался градиент температуры. В результате, кристаллы карбамида росли в заданном направлении. Полученные образцы высушивались и обжигались при температуре 1580 °C со скоростью нагрева ~2 °C/мин. После обжига определялись пористость, плотность и водопоглощение образцов. Также была определена механическая прочность на сжатие спеченных образцов.

Открытая пористость для образцов, полученных предварительным вакуумированием горячей суспензии больше пористости образцов, которые не подвергались процессу вакуумирования (от 2 до 10%). Полученные данные свидетельствуют о том, что в процессе вакуумирования из суспензии удаляются пузыри воздуха, которые образуются в процессе приготовления суспензии и одновременно формируются однонаправленные кристаллы карбамида. Также было выявлено, что механическая прочность образцов зависит не только от состава смеси и пористости образцов, но и от направления приложения нагрузки относительно пор. Наилучший образец, полученный в ходе эксперимента, состоял из 70 мас.% Al_2O_3 – 30 мас.% ZrO_2 (70 мас.% микронный порошок – 30 мас.% нанопорошок), получен предварительным вакуумированием горячей суспензии. Общая пористость образца 50,77%, прочность на сжатие 148 МПа.

Список литературы

1. *Liu P.S. Porous materials: processing and application / P.S. Liu, G.F. Chen.– USA: Elsevier, 2014.– 560p.*
2. *Гузман И.Я. // Стекло и керамика, 2003.– №9.– С.28–31.*

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КАВИТАНДЫ КУКУРБИТУРИЛЫ

И.Е. Кармадонова[1], И.В. Андриенко[2], Е.А. Коваленко[2]

[1]Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Интерес к комплексам металлов с органическими макроциклами: циклодекстринами, каликсаренами, кукурбит[n]урилами, обусловлен возможностью создания на их основе высокоорганизованных супрамолекулярных архитектур, сочетающих как органические, так и неорганические строительные части.

Несмотря на многочисленные исследования в области взаимодействия CB[6] с комплексами переходных металлов в этой химии остаётся много «белых пятен», в частности, это относится к соединениям CB[6] с различными соединениями Zn(II), Mn(II), Co(II). Например, известен ряд супрамолекулярных соединений, в которых тетраэдры $ZnCl_4^{2-}$ образуют «сотовую структуру». В этих комплексах отсутствует прямое взаимодействие атомов цинка с кислородом порталов кукурбитурилов. Есть несколько примеров прямой координации атомов цинка к CB[5] и замещённым CB[6]. Для незамещённых CB[6] таких примеров нет.

В данной работе мы сообщаем о супрамолекулярном подходе к выделению солей комплексов Zn(II), Mn(II), Co(II) с использованием

органического макроциклического кавитанда кукурбит[n]урила (CB[n]). Строение полученных комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на монокристаллах. Проведены физико-химические исследования полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-73-10213.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

Т.М. Карнаухов
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ведягин

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт катализа СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 5, timofey941@yandex.ru

Большинство современных процессов многотоннажной химии, включая процессы окисления, нуждается в подаче чистого кислорода в реакционный объём. Это обусловлено, прежде всего, тем, что использование в качестве окислителя воздуха или кислородсодержащих смесей (синтетического воздуха), приводит к разбавлению продуктов окисления балластными газами – азотом, аргоном, что исключает возможность прямого рецикла отходящих газов и, в свою очередь, приводит к увеличению габаритов и стоимости аппаратурного оформления.

С другой стороны, использование в качестве окислителя чистого кислорода подразумевает включение в технологическую схему узла криогенного разделения воздуха, что приводит к значительному удорожанию процесса в целом. Данная проблема побуждает исследователей и технологов искать новые способы подвода кислорода в реакционный объем.

Одним из наиболее перспективных вариантов решения обозначенных проблем представляется внедрение технологии химических циклов. Её суть заключается в том, что в качестве источника кислорода используются переносчики кислорода – прежде всего, оксиды переходных металлов, способные отдавать кислород в условиях реакции с сырьем, переходя в восстановленную форму – фазу металла или оксида с более низкой степенью окисления металла. В данном случае реализуется анаэробное окисление сырья, т.е. без подачи газообразного кислорода или воздуха в реакционный объем. Для дальнейшего использования материалы должны пройти стадию регенерации, включающую в себя реокисление восстановленных форм переносчика кислорода и отжиг углеродистых отложений. Существует два основных способа реализации данной схемы:

1) использование двух параллельно работающих реакторов с неподвижным слоем катализатора. В то время как в одном из них протекает целевая реакция окисления, в другом производится отжиг кокса и реокисление переносчика кислорода;

2) использование взаимосвязанных реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора, что позволяет обеспечить циркуляцию переносчика кислорода вместе с катализатором.

Основными требованиями к оксиду переходного металла для его эффективного использования в качестве переносчика кислорода являются достаточно высокая реакционная способность в циклах восстановления-окисления, а также их устойчивость к спеканию и истиранию в условиях процесса. Эти факторы обуславливаются химическим составом и текстурой используемых образцов, что, в свою очередь, определяется методом их приготовления. Известно, что наибольшая эффективность процесса достигается в случае равномерного распределения оксида переходного метала в матрице носителя. Это позволяет избежать локальных перегревов активного компонента в ходе экзотермических стадий, что препятствует его спеканию, способствует сохранению частиц оксида в дисперсном состоянии и даёт возможность использовать полученный материал многократно в циклах восстановления-окисления.

В рамках данной работы был использован золь-гель метод приготовления наноструктурированных двухкомпонентных оксидных систем, содержащих оксид переходного металла (M_xO_y) и оксид магния (MgO). Использованный метод

позволил получить равномерное распределение оксида переходного металла в матрице оксида магния [1]. Приготовленные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (БЭТ, РФА, РЭМ, ПЭМ, ЭСДО). Была показана возможность использования синтезированных образцов в качестве переносчика кислорода. Начиная со второго (в случае Co_3O_4–MgO системы – с первого) цикла восстановления-окисления реакция восстановления протекает в одной и той же температурной области [2].

Список литературы

1. *Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Karnaukhov T.M., Krivoshapkina E.F., Ilyina E.V., Maksimova T.A., Cherepanova S.V., Krivoshapkin P.V. Sol–gel synthesis and characterization of two-component systems based on MgO // J Sol-Gel Sci Technol., 2017.– V.82.– P.611–619.*
2. *Karnaukhov T.M., Vedyagin A.A., Cherepanova S.V., Rogov V.A., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V. Study on reduction behavior of two-component Fe–Mg–O oxide system prepared via a sol-gel technique // Int. J. Hydrogen Energy, 2017.– V.42.– P.30543-30549.*

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА Ba–Ca МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.В. Килин, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.Б. Швалев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexawowa@mail.ru

Важнейшей частью металлопористых термоэлектронных катодов является активное вещество, которое представляет собой алюминат или вольфрамат бария-кальция, в основном изготавливаемые путем твердофазного синтеза [1].

Активное вещество синтезировали на экспериментальной установке [2] в непрерывном режиме. Для получения алюмината бария-кальция использовали раствор азотнокислых солей бария, кальция, алюминия и раствор карбоната натрия в качестве осадителя. Осаждение проводили при 30 °С и 50 °С при постоянном значении pH = 7,5. Полученный осадок подвергали старению в маточном растворе в течение 1 суток и 5 суток, после чего фильтровали, сушили, прокаливали и исследовали методом рентгенофазового анализа. Результаты представлены на рисунке 1.

В образцах, осажденных при 30 °С, установлено содержание следующих фаз: $Ba_2CaAl_2O_6$, $BaAl_2O_4$, CaO. Содержание $Ba_2CaAl_2O_6$ в образце, не подвергавшемся старению, составило 8,6 %, но с увеличением продолжительности старения наблюдается возрастание содержания данной фазы. Так, содержание $Ba_2CaAl_2O_6$ значительно увеличивается уже после первых суток

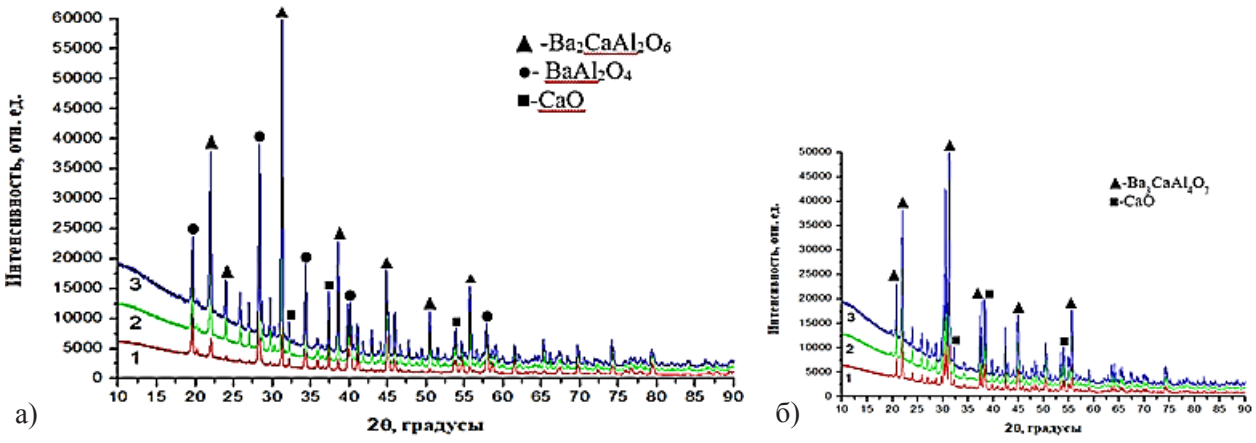


Рис. 1. *Рентгенограмма образцов, осажденных при: а – 30 °С; б – 50 °С; 1 – свежеосажденный, 2 – время старения 1 сутки, 3 – время старения 5 суток*

и составляет 67,5 %, а после пяти суток старения достигает 84,2 %. Содержание $BaAl_2O_4$ с увеличением времени старения постепенно уменьшается с 70,9 % до 14,8 %, а после пятых суток эта фаза полностью отсутствует. Содержание CaO в процессе старения снижается с 20,5 % до 15,8 %.

Можно предположить, что данный процесс связан с физическими и химическими явлениями, протекающими во время старения, такими как усовершенствование структуры кристаллов, десорбция примесей, захваченных в процессе осаждения, а также укрупнением первичных кристаллов. Кроме того, при хранении осадка под слоем маточной жидкости вероятней всего протекают химические процессы, приводящие к изменению химических и физических свойств осадка, например, химического состава.

Во время старения осадка протекают такие процессы, как гидролиз, гидратация, дегидратация, которые в свою очередь могут привести к увеличению содержания $Ba_2CaAl_2O_6$ в прокаленном веществе.

В образцах, осажденных при 50 °C, выявлено содержание двух фаз $Ba_3CaAl_4O_7$, CaO, процентное содержание каждой фазы в полученных образцах установить не удалось.

Анализируя результаты и сравнивая их с подобными исследованиями, проведенными авторами [3] для алюмината бария-кальция, полученного традиционным методом, можно предположить, что синтезированный методом непрерывного осаждения алюминат бария-кальция может быть использован в качестве активного вещества при производстве металлопористых термоэлектронных катодов.

Список литературы

1. *Маклаков А.А., Остапченко Е.П. // Журн. струк. химии, 1960.– Т.1.– №2.– С.178–182.*
2. *Bezmaternykh A.O., Shvaljov,Y.B., Kudiiarov V.N. Key Engineering Materials, 2016.– V.712.– P.211–214.*
3. *Higashi C., de Lima N.B., Matos J.R., Giovedi C., Motta C.C., SBMO/IEEE MTT-S International Conference on Microwave and Optoelectronics, 2005.– P.222–225.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Ю. Кондратьев, С.О. Казанцев, И.В. Мартемьянова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Тяжёлые металлы, находящиеся в воде, представляют серьёзную опасность для жизни и здоровья человека [1]. Они поступают в поверхностные воды в основном со стоками промышленных предприятий и при вымывании из горных пород. При питьевом потреблении воды, содержащей ионы тяжёлых металлов: они способны к биоаккумуляции в живых тканях, что негативным образом скажется на жизни и здоровье человека. Сорбционный метод очистки воды представляет собой один из наиболее распространённых в современной водоочистке, а использование минеральных сорбентов является недорогим и эффективным способом [2]. Исследование различных минералов для дальнейшего использования их в водоочистке является важной и актуальной задачей.

В рамках работы исследовались следующие минералы: глауконит (Байгузинское месторождение, Башкирия), гематит (Михайловское месторождение, Курская область), цеолит (Холинское месторождение, Бурятия), цеолит (Шивыртуйское месторождение, Забайкальский край), халькопирит (Волковское месторождение, Свердловская область). Минералы измельчали и просеивали до размера фракции менее 0,1 мм. Исследовалась величина удельной поверхности и удельный объём пор образцов минералов. В условиях статики, при перемешивании на магнитной мешалке проводилось извлечение ионов Fe^{3+} из модельного раствора, при исходной концентрации 10,52 мг/дм^3. Модельный раствор готовился на дистиллированной воде с использованием государственного стандартного образца

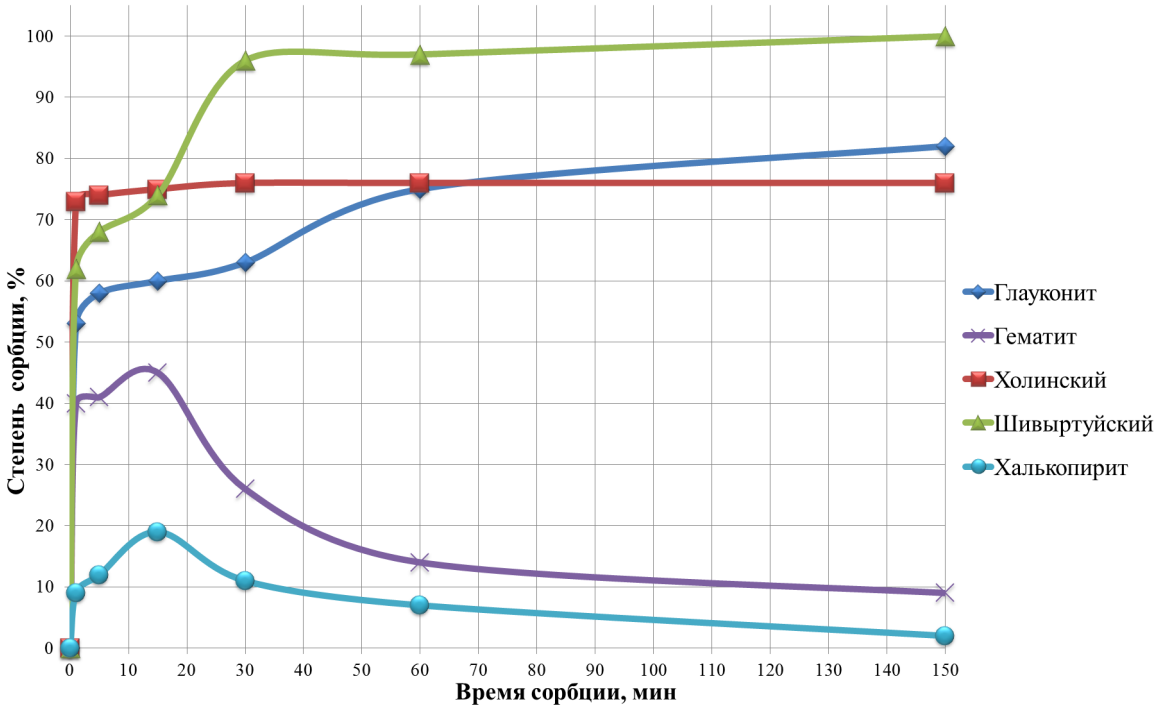


Рис. 1. *Степень извлечения ионов Fe^{3+} из модельного раствора при использовании исследуемых минералов в условиях статики*

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор образцов исследуемых минералов

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объём пор, $см^3/г$
Глауконит	30,71	0,013
Гематит	10,58	0,005
Цеолит (Холинский)	17,24	0,007
Цеолит (Шивыртуйский)	16,78	0,007
Халькопирит	0,92	0

ионов железа. pH модельного раствора составляла 3,5.

Из таблицы видно, что самые высокие определяемые значения у глауконита, а самые низкие у халькопирита. У цеолитов данные практически одинаковы.

Из рисунка видно, что самые хорошие свойства при извлечении из раствора ионов Fe^{3+} наблюдаются у Шивыртуйского цеолита, затем у Холинского цеолита и глауконита. Самые низкие сорбционные свойства видны у минералов гематита и халькопирита. Кроме того, у них при более длительном процессе перемешивания наблюдается уменьшение степени сорбции. Это можно объяснить тем, что модельный раствор готовится из ГСО ионов железа, а там применяют азотную кислоту для поддержания раствора. pH модельного раствора составляла 3,5, и в кислой среде из железосодержащих минералов гематита и халькопирита вымывались ионы железа в очищаемую воду.

Список литературы

1. *Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника.– М.: Издательство, 1999.– 246с.*
2. *Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // Фундаментальные исследования, 2013.– Ч.3.– №8.– С.666–670.*

ВЛИЯНИЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Н.А. Корнеева
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель И.В. Козлова
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, iv.kozlova@mail.ru

В настоящее время в Российской Федерации уделяется много внимания получению и использованию наноматериалов в различных отраслях народного хозяйства и развитию нанотехнологий в целом по стране. К одному из перспективных материалов нового поколения можно отнести нанодисперсный оксид алюминия. Его применяют в качестве армирующего агента в керамической промышленности, в производстве резинотехнических изделий и композиционных материалов, а также в производстве катализаторов, абразивных материалов, специальных стекол, в получении искусственных драгоценных камней. В связи с чем нанооксид алюминия можно рассматривать в качестве нанокомпонента в производстве цементных композиций на основе портландцемента.

Нанодисперсный оксид алюминия получают различными способами: золь-гель методом, гидротермальным синтезом путем осаждения алюминийорганических соединений, диспергированием гиббсита, в водной среде с использование электроразрядной технологии и т.д. [1, 2].

Для проведения исследований в работе использовались следующие материалы: портландцемент марки 500 Д0 (АО «Подольск-Цемент»), нанодисперсный оксид алюминия марки Al_2O_3-DY-0118 (Китай) со средним размером частиц 60 нм, пластификатор СП-1 (ООО «Полипласт-Новомосковск»).

Для введения нанодисперсного оксида алюминия в состав портландцемента готовились суспензии с применением метода акустической кавитации. Для обеспечения максимального диспергирования нанодисперсных частиц были подобраны оптимальные параметры диспергирования: температура диспергирования составляет 25±2 °С (процесс термостатируется); время диспергирования – 10–30 минут; частота колебаний – 44 кГц.

Суспензии готовились с концентрациями 0,5; 1; 1,5; 2 г/л в присутствии пластификатора с концентрацией 1; 3; 5 г/л. Для выявления оптимальных концентраций нанодисперсного оксида алюминия и пластификатора были проведены исследования по установлению агрегативной устойчивости суспензий, которые заключались в фиксировании времени осветления суспензии. В ходе эксперимента выявлено, что наиболее агрегативно устойчивы суспензии с концентрацией 0,5–1 г/л при концентрации пластификатора 3–5 г/л.

При исследовании строительно-технических свойств установлено, что нормальная густота экспериментальных образцов снижается на 10–13 % с 22 до 19–20 %, сроки схватывания замедляются: начало - на 16–20 % с 2 ч 40 мин до 3 ч 10 мин – 3 ч 20 мин; конец – на 18–23 % с 3 ч 50 мин до 4 ч 40 мин – 5 ч 00 мин, – по сравнению с контрольным образцом.

Для проведения физико-механических испытаний и структурных исследований готовились образцы-кубики размером 20×20×20 мм, которые выдерживались во влажностных условиях в течение 1; 3; 7; 28 суток. Результаты физико-механических испытаний показали, что введение стабилизированной суспензии на основе нанодисперсного оксида алюминия в состав цемента способствовало увеличению прочности на сжатие во все сроки твердения: за 1 сут. – на 20–24 %; за 3 сут. – на 25–29 %; за 7 сут. – на 24–29 %; за 28 сут. – на 31–35 % по сравнению с контрольным образцом. При исследовании структуры цементного камня, содержащего

Таблица 1. Характеристики образцов цементного камня, модифицированных нанодисперсным оксидом алюминия

№ образца*	Прочность, МПа				Пористость, %			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
1	17,4	28,8	45,7	62,5	35,62	27,6	23,2	18,8
2	21,6	37,2	58,4	84,3	31,00	22,63	18,10	13,35
3	21,3	37,0	59,0	83,9	31,12	22,75	18,24	13,46

**1 – контрольный образец (ПЦ); 2 – ПЦ + 0,5 г/л Al_2O_3 + 5 г/л СП-1; 3 – ПЦ + 1,0 г/л Al_2O_3 + 5 г/л СП-1.*

в своем составе комплексную добавку, отмечено снижение пористости в образцах также во все сроки твердения: за 1 сут. – на 12–13 %; за 3 сут. – на 16–18 %; за 7 сут. – на 20–22 %; за 28 сут. – на 27–29 % (таблица).

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что за счет продолжительной гидратации в системе протекают процессы самоармирования, сопровождающиеся образованием кристаллогидратов, участвующих в формировании плотной и прочной структуры цементного камня, что позволит использовать стабилизированные суспензии нанодисперсного оксида алюминия в получении цементных композиций.

Список литературы

1. *Zhuravkov S., Pustovalov A., Lobanova G., Kvashnina O., Yavorovsky N. Production of aluminium oxyhydroxides by various methods // Proceedings of 2014 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2014 [6986954].*
2. *Яворовский Н.А., Пустовалов А.В., Лобанова Г.Л., Журавков С.П. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2012.– Т.55.– №6–2.– С.236–243.*

СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ГОМОГЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИЕ ПЕКТИНА

А.С. Крамаренко, Л.А. Леонова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kingyry1221@yandex.ru

Последние десятилетия фосфаты кальция являются объектом многочисленных исследований, большая часть которых посвящена процессам образования зубной и костной ткани, представляющие собой твердые органоминеральные композиты [1]. Основным неорганическим компонентом таких композитов является слабо кристаллизованные наночастицы гидроксиапатита кальция (ГА). С точки зрения химического состава ГА костной ткани содержит в качестве структурных примесей 5–15 % HPO_4^{2-} и 5–10 % CO_3^{2-} в зависимости от зрелости [1]. Синтетический ГА для медицинского применения – это высококристаллический материал, приближенный по составу к естественному ГА, обладающий одной из важных характеристик биоматериалов – сорбционной способностью [2] и способный выдерживать сильные механические нагрузки за счет введения добавок [3].

Настоящая работа направлена на исследование синтеза ГА в присутствие пектина, с целью улучшения сорбционных свойств материала. Главной задачей исследования было изучение влияния концентрации пектина на синтез ГА из

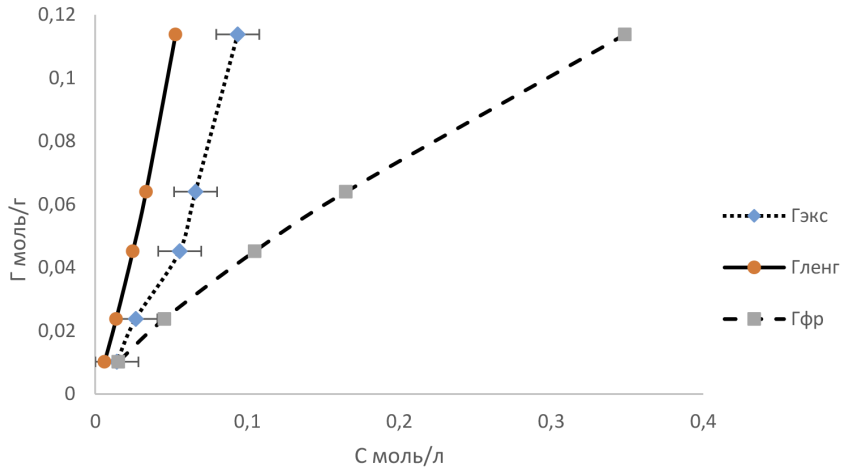


Рис. 1. *Изучение адсорбции нитрата кальция на пектине*

водных растворов и его сорбционные характеристики. Известно, что присутствие различных полимерных добавок способствует образованию наноразмерных кристаллов гидроксиапатита кальция [4]. Синтез ГА осуществляли в две стадии методом гомогенного осаждения с добавлением природного полимера пектина: 1 – взаимодействие кальция с полимером, 2 – осаждение ГА из раствора. В качестве исходных реагентов использовали нитрат кальция (ч.д.а), раствор пектина (х.ч.) и гидрофосфат аммония (ч.д.а). На первой стадии синтеза к 100 мл раствора, содержащего 1,5 г пектина приливали 100 мл 0,5 М раствора нитрата кальция в результате чего выпадал осадок пектата кальция. Его отфильтровывали, воздействовали на него во второй стадии синтеза раствором гидрофосфата аммония, получая таким образом порошки с размером частиц до 1 мкм.

Кроме того, изучался механизм взаимодействия нитрата кальция с пектином. Для этого проводились эксперименты по адсорбции нитрата кальция на пектине. Это необходимо для определения степени взаимодействия пектина и кальция, что в дальнейшем необходимо для определения концентраций реагирующих веществ и выбора параметров осуществления синтеза ГА.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 1: зависимость адсорбции от концентрации нитрата кальция, где $\Gamma_{экс}$ значение адсорбции, полученные из эксперимента, а $\Gamma_{лэнг}$ и $\Gamma_{фр}$ были рассчитаны по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно [5].

Согласно полученным данным можно сделать вывод: взаимодействие нитрата кальция с пектином описывается уравнением Ленгмюра, что указывает на образование монослоя пектата кальция.

Список литературы

1. *Величко В.В., Особенности образования гидроксиапатита кальция при осаждении из раствора, содержащего природный полимер каррагинан / Величко В.В., Захарова Н.А., Скрябинский К.В., // Успехи в химии и химической технологии, 2007.– №3.– С.99–103.*
2. *Взаимодействие наногидроксиапатита кальция с уранил-ионом. / Хрестенко Р.В., Рудин В.Н., Калмыков С.Н., Мелихов И.В. // Известие Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2008.– Т.2.№5.– С.52–57.*
3. *Рассказова Л.А., Сравнение различных ионзамещенных гидроксиапатитов, полученных по СВЧ-технологии / Л.А Рассказова, Н.М. Короченко // Вестник КузГТУ, 2013.– №2.– С.88–90.*
4. *Фомин А.С., Синтез нанопорошков гидроксиапатита для медицинских применений / Фомин А.С., Комлев В.С., Баринов С.М., Фадеева И.В., Ренгини К. // Перспективные материалы, 2006.– №2.– С.51–54.*
5. *Михеева Е.В., Катюхин В.Е., Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 20с.*

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МИКРОСФЕРЫ ЛЕТУЧИХ ЗОЛ – ПРЕКУРСОРЫ МИКРОИСТОЧНИКОВ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Е.А. Кутихина
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Т.А. Верещагина

Институт химии и химической технологии СО РАН
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24, ekaterina_kutikhina@mail.ru

Перспективным направлением исследований в химии и технологии неорганических материалов является создание микросферических источников радиоактивного излучения, применяемых в селективной внутренней радиационной терапии раковых опухолей печени путем радиоэмболизации пораженного органа в варианте постоянного внедрения в печень микросфер, меченых радиоактивным изотопом, в частности, Lu-177 [1, 2].

Настоящая работа направлена на создание микросферического источника для радиотера-

пии с использованием стеклокристаллических алюмосиликатных микросфер летучих зол от сжигания угля. Для этого из летучей золы от сжигания кузнецкого и экибастузского углей методами аэродинамического разделения, гранулометрической классификации, магнитной сепарации были выделены узкие фракции микросфер с воспроизводимыми физико-химическими характеристикамии и максимумом распределения в интервале размеров 20–40 μm.

Для включения в стеклофазу микросфер устойчивых форм радиоизотопа лютеция использован сорбционный подход к иммобилизации катионов металлов в неорганической матрице, включающий сорбцию катионов Lu^{3+} на поверхности модифицированных микросфер из раствора соединения металла с последующей фазовой трансформацией прекурсора при нагревании.

С целью создания сорбционно-активной поверхности микросферы подвергали гидротермальной обработке в щелочной среде при 150 °C, в результате которой происходило формирование на поверхности микросфер цеолита анальцима микронных и субмикронных размеров [3] (рис. 1).

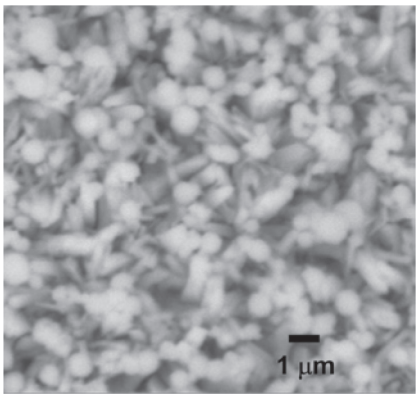


Рис. 1. *РЭМ снимок участка поверхности модифицированных микросфер*

Проведена оценка сорбционных свойств модифицированных микросфер в отношении катионов Lu^{3+} как имитатора радиоизотопа Lu-177 (в статических условиях в течение 24 часов). Определена изотерма сорбции лютеция в области низких концентраций лютеция (0,5–50 мг/л) (рис. 2), которая была описана уравнением Ленгмюра. Рассчитаны характеристики процесса сорбции – константа равновесия сорбции (K_p = 5,3 л/мг), характеризующая интенсивность процесса сорбции, предельная сорбция (A_m = 33,8 мг/г сорбента) и коэффициент распределения ($K_D = 1{,}1 \cdot 10^5$ мл/г), которые позволяют прогнозировать возможность достижения требуемой загрузки микросфер радиоизотопом Lu-177 в сорбционном режиме.

Высокотемпературная обработка анальцимсодержащих микросфер после сорбции Lu^{3+} при 800–1000 °C позволила перевести сорбированные формы лютеция в менее растворимые соединения.

Таким образом, показано, что алюмосиликатные микросферы летучих энергетических зол потенциально пригодны для получения микросферических функциональных материалов с заданными свойствами для ядерной медицины.

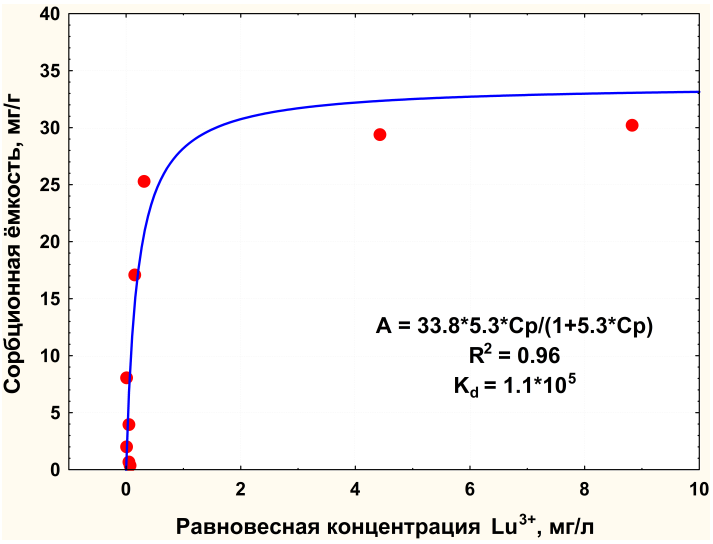


Рис. 2. *Изотерма сорбции Lu^{3+} на модифицированных микросферах (точки – эксперимент, линия – модель Ленгмюра)*

Список литературы

1. *Gulec S.A. // Semin. Nucl. Med., 2016.– V.46.– P.126.*
2. *Mulcahy M.F. et al. // Cancer., 2009.– V.115.– P.1849.*
3. *Vereshchagina T.A. et al. // Micropor. Mesopor. Mater., 2018.– V.228.– P.258.*

СОСТАВ МЕТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ПАСТЫ ДЛЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ФАРФОРА

А.С. Кутищев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ask92@tpu.ru

Среди многочисленных типов ускорителей заряженных частиц особое место занимают бетатроны, получившие на сегодняшний день широкое распространение в области медицины и безопасности при создании досмотровых комплексов. Одним из основных узлов бетатрона является вакуумная камера, в которой происходит ускорение заряженных частиц. Камера изготавливается из нескольких составных узлов: тор – основа, катодный узел, откачной узел [1]. Для обеспечения вакуумной плотности и высокой прочности требуется разработать технологию и составы для металлизации фарфора.

Для металлизации керамики применяются либо чистые порошки тугоплавких металлов (вольфрам, молибден), либо смеси порошков этих металлов с порошками железа, марганца, меди. Наиболее распространены молибдено-марганцевые составы металлизационных паст, на керамику наносится смесь порошков молибдена и марганца на органическом связующем (до 25 % от массы порошков).

В работе использовали электрофарфор спечённый, состав представлен в таблице 1. Порошок молибдена марки МПЧ по ТУ 48-19-69-80 со средним размером частиц 2,0 мкм по данным лазерной гранулометрии.

Для исследования морфологии частиц по-

Таблица 1. Химический состав фарфоровой массы в оксидном выражении в массовых процентах [2]

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{ппп}$	Сумма
70,51	17,53	0,79	0,29	0,46	0,24	4,14	0,33	5,71	100,00

Таблица 2. Размер межзерного пространства в зависимости от состава микро и нано частиц молибдена

Шифр состава	Содержание порошка, мас.%		Размер пор S, мкм^2
	Микро	Нано	
1	100	0	0,860
2	95	5	0,160

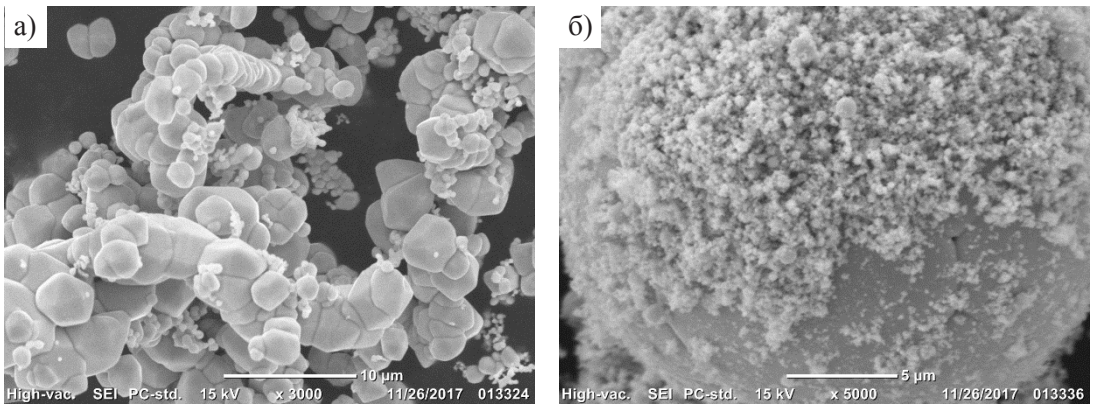


Рис. 1. *Микрофотографии порошков молибдена а) микро-порошка, б) нано-порошка*

рошков, изучения структуры керамики на изломе, а также структуры металлизационных слоев был использован растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6000.

В качестве добавки использовался нанопорошок молибдена, полученнный методом ЭВП, со средним размером частиц 0,530 мкм.

Высокая адгезия металлизационного слоя к фарфору и хорошие вакуумные свойства могут быть обеспечены за счет заполнения межзеренного пространства стеклофазой из фарфора. Движение стекломассы обеспечивается созданием пористости (диаметра капилляра) [3]. Регулирование этого пространства происходит за счет смешения микро и нано-порошков молибдена.

По результатам работы можно сделать вывод о потенциальной возможности введения нано-порошка молибдена в состав металлизационных паст для металлизации фарфора с целью повышения адгезии металлических порошков к поверхности фарфора.

Список литературы

1. *Москалев В.А., Чахлов В.Л. Бетатроны: монография / Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 267с.*
2. *Колесова Т.В. Выбор компонентов металлизационной пасты для металлизации фарфора / Т.В. Колесова; науч. рук. В.М. Погребенков, А.А. Дитц // Современные техника и технологии: сборник трудов XXI международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 5–9 октября 2015 г.: в 2 т.– Томск: Изд-во ТПУ, 2015.– Т.1.– С.367–369.*
3. *Ермолаев Е., Козлов П., Егошин В. Обеспечение надежного соединения металлизационного покрытия с керамикой в условиях массового производства МКК для ИС // Электроника НТБ, 2015.– №7.– С.120–124.*

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОРОШКОВ ZrO_2/ОУНТ И ZrO_2/НАНОВОЛОКНА Al_2O_3

А.А. Леонов

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, laa91@tpu.ru

Высокотехнологичные отрасли (электроника, аэрокосмическая техника, биомедицинские технологии и др.) требуют постоянного роста качества применяемых материалов и изделий. В последние время весьма интенсивно развиваются исследования и разработки по созданию композитных материалов, в которых сочетание основы-матрицы с армирующими добавками приводят к улучшению различных эксплуатационных свойств [1]. Перспективными армирующими компонентами композиционных материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ) и различные керамические волокна, в частности волокна Al_2O_3. При изготовлении композитов, армированных волокнистыми наполнителями, требуется, чтобы УНТ/волокна были отделены друг от друга и наиболее равномерно локализованы по всему объему матрицы композита. При выполнении этих требований каждая нанотрубка/волокно будет претерпевать приложенную нагрузку индивидуально, нагрузка будет сосредоточена в граничной области между волокнистым наполнителем и матрицей. Цель данной работы: получение порошковых смесей на основе диоксида циркония с добавками УНТ и нановолокон (НВ) Al_2O_3.

В качестве матричной основы композитной смеси использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония). Армирующими наполнителями являлись одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) Tuball и нановолокнистый оксид алюминия Fibrall, предоставленные группой компаний OCSiAl (Новосибирск, Россия). На рисунке 1 представлены ПЭМ-изображения исходных материалов, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL, Япония). Из рисунка 1а видно, что ОУНТ представляют собой тяжи нанотрубок разной ширины, большинство из них в поперечном сечении имеют размер 10–30 нм, однако присутствуют и более круп-

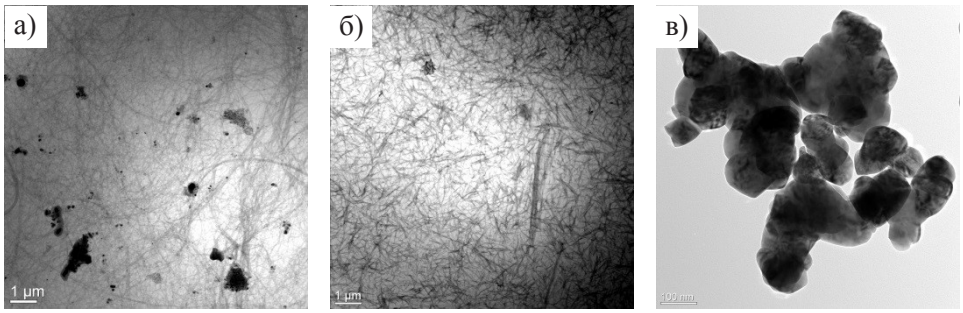


Рис. 1. *ПЭМ-изображения ОУНТ (а), НВ оксида алюминия (б) и нанопорошка ZrO_2 (в)*

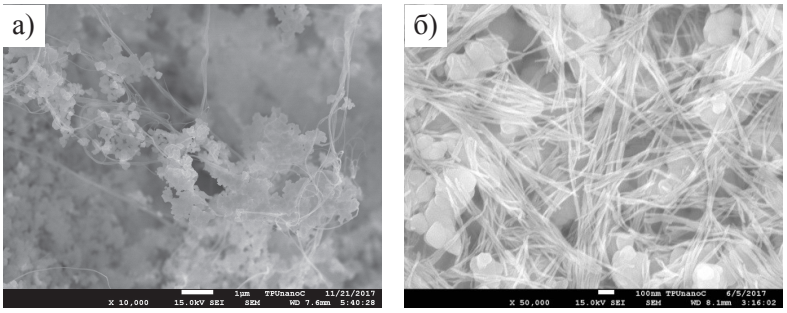


Рис. 2. *СЭМ-изображения композитных смесей: ZrO_2 + 1 масс.% ОУНТ (а) и ZrO_2 + 5 масс.% НВ оксида алюминия (б)*

ные тяжи. Кроме того, наблюдаются частицы катализатора и их агломераты, которые имеет форму близкую к сферической. В работе [2] более подробно описана характеризация исходных ОУНТ Tuball. Что касается нановолокнистого оксида алюминия (рис. 1б), то он также состоит их крупных агломератов, но наблюдаются и отдельные нановолокна диаметром 10–15 нм.

Чтобы разделить тяжи нанотрубок и разбить агломераты нановолокон использовали ультразвуковое кавитационное диспергирование с использованием УЗ-ванны Град 28-35 (110 Вт, 35 кГц). Диспергирование ОУНТ и НВ производили в среде этилового спирта в течение 30 мин с периодическим перемешиванием. После этого к приготовленным суспензиям порциями добавляли нанопорошок ZrO_2 и продолжали ультразвуковое диспергирование еще 30 мин. По истечению времени диспергирования, обработанные композиционные суспензии ставили на магнитную мешалку и осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Две готовые суспензии с матричной основой ZrO_2, содержащие 1 масс.% ОУНТ и 5 масс.% НВ, высушивали 3 часа в сушильном шкафу. На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения полученных композитных смесей.

Выводы. Показано, что ОУНТ достаточно хорошо диспергированы и имеют гибкую структуру, что позволяет им изгибаться и опутывать частицы ZrO_2, образуя сетчатые каркасы. Что касается нановолокон, то они хаотично ориентированы и довольно равномерно распределены в объеме матрицы ZrO_2.

Список литературы

1. *Krenkel W. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.– 440p.*
2. *Крестинин А.В. и др. // Российские нанотехнологии, 2015.– Т.10.– №7–8.– С.26–34.*

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ Me/C (Me – Ru, Pd, Pt) В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

А.А. Лупанова[1], А.Д. Симонова[1], В.А. Борисов[1,2], К.Н. Иост[2], В.Л. Темерев[2]
Научный руководитель – к.х.н. Д.А. Шляпин

[1]Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11, borisosovtiger86@mail.ru

[2]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

Катализаторы на основе платиновых металлов на углеродных носителях широко используются в промышленных процессах (гидрирование, дегидрирование, синтез аммиака, синтез Фишера-Тропша). В восстановительной атмосфере при повышенных температурах и давлениях в местах контакта с частицами металла происходит взаимодействие углерода с водородом, активированным на металле, в результате чего углеродный носитель гидрируется (процесс метанирования). Данный процесс крайне нежелателен, поскольку приводит к негативным последствиям: постепенной деградации носителя, спеканию частиц металла, и дезактивации катализатора. В окислительной среде при повышенных температурах и давлениях происходит сгорание носителя, поэтому использование каталитических процессов на углеродных носителях ограничено.

Из литературы известно, что предварительная обработка носителя (графитизация, окислительная обработка) может препятствовать процессу метанирования. Целью данной работы является определение факторов влияющих на термическую стабильность каталитических систем Pt/Сибунит, Pd/Сибунит, Ru/Сибунит в водородсодержащей и окислительной среде при повышенных температурах.

В настоящем исследовании в качестве носителя использовался углеродистый графитоподобный композитный материал Сибунит (Sibunit, далее Sib) (удельная площадь поверхности 320 м^2/г). Графитизацию носителя проводили при 1900 °C в потоке азота высокой чистоты в течение 30 мин. После охлаждения носитель промывали от угольной пыли дистиллированной водой и сушили на воздухе при 120 °C в течение 3 часов. В экспериментах мы использовали исходный и графитизированный Сибунит.

В данной работе мы изучали влияние природы активного компонента, а так же предшественников активного компонента на метанирование (H_2PdCl_4, $[Ru(NH_3)_nCl_m]Cl_p$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2{\bullet}H_2O$). Метанирование на образцах, полученных из хлоридных предшественников активного компонента меньше, чем на образцах, полученных из безхлоридных предшественников в 2–4 раза.

Так же мы определяли влияние предварительной термообработки при 1900 °C на метанирование. Охарактеризовывали образцы до и после метанирования физико-химическими методами анализов: ПЭМ, КР, БЭТ.

Начальные и графитизированные образцы Sib мы обрабатывали азотной кислотой. Затем производили пропитку Сибунита платиновыми металлами (Pt 2 мас. %, Ru и Pd 1 мас. %). В дальнейшем, было установлено, что у Сибунита, окисленного азотной кислотой, удельная поверхность меньше, чем у исходного углеродного носителя, что наблюдается для всех образцов.

Что бы охарактеризовать образцы мы определяли их удельную площадь поверхности (носителей и катализаторов), энергию активации, проводили: количественный анализ загрузки Ru, Pt и Pd в катализаторы, микроскопический анализ образцов, энергодисперсионную спектроскопию для определения элементного анализа образцов. Тестирование термической стабильности образцов в атмосфере водорода изучали в интервале температур 25–500 °C.

Термическая обработка катализаторов в инертной среде наиболее эффективно влияет на замедление процесса метанирования катализаторов. Наибольшая степень метанирования наблюдалась для рутениевых образцов, независимо от химических или термических предобработок Сибунита. На образце 1 % Ru/Сибунит наблюдается выделение 0,25 объёмных % метана и, соответственно, убыль массы за 100 минут составляет 3,2 %. Наименьшая степень метанирования наблюдалась для платиновых образцов. На образце 2 % Pt/Сибунит наблюдается выделение 0,01 объёмных % метана и, соответственно,

убыль массы за 100 минут составляет 0,1 %. На образцах обработанных при 1900 °С метанирование снижается в 3–5 раз по сравнению с необработанными. На образце 1% Ru/Сибунит 1900 °С наблюдается выделение 0,05 объёмных % метана и, соответственно, убыль массы за 100 минут составляет 0,6 %.

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ДЕРЕВА

Е.М. Мальцева, К.А. Шаркевич
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, emm10@tpu.ru

Большой вред человечеству и окружающей среде наносят пожары, сопровождающиеся выделением огромного количества дыма и токсичных газов. Выделяющиеся при пожарах диоксид углерода и оксиды азота также способствуют парниковому эффекту, который приводит к всеобщему потеплению климата на планете. В связи с этим вопросы огнезащиты сооружений, конструкций и материалов различной природы, включая дерево, являются особенно актуальными. Одним из наиболее перспективных способов огнезащиты являются огнезащитные краски на основе жидкого стекла. Эффективность использования жидкого стекла обусловлена его доступностью, безопасностью и негорючестью. Силикатные покрытия обладают рядом преимуществ, таких как долговечность, экологичность, высокая паропроницаемость, устойчивость к действию ультрафиолетовых лучей, отсутствие запаха, препятствие к развитию микроорганизмов.

Жидкое стекло обладает способностью к вспучиванию при нагреве, что предопределяет его как потенциально эффективный пленкообразующий компонент огнезащитного покрытия. При температурах свыше 200 °С жидкое стекло образует твердую пену, которая является барьером для распространения огня и защитой поверхности материала. Однако, входящие в состав краски минеральные пигменты и наполнители, содержание которых достигает 30–40 %, снижают вспенивающую способность композиции. Поэтому ряд исследователей работает над корректировкой состава путем введения компонентов, увеличивающих вспенивающую способность композиции. Введение в состав жидкостекольной композиции дополнительных компонентов, выполняющих функцию антипирена, позволяет улучшить огнезащитные свойства краски. Экономически выгодно использовать минеральные антипирены, которые не представляют опасности для человека и окружающей среды, являются доступными и относительно недорогими. В частности известно применение для этих целей магнийсодержащих компонентов.

Цель работы – установить влияние минеральных антипиренов в виде брусита ($Mg(OH)_2$), магнезита ($MgCO_3$) и гидромагнезита ($Mg_5[CO_3]_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) на огнезащитные свойства силикатной композиционной краски.

В качестве объекта исследования выступает композиционная силикатная краска, полученная на основе калиевого жидкого стекла с силикатным модулем 3 и дополнительно введенными органическими компонентами в виде стирол-акриловой дисперсии и глицерина в количестве не более 5 %. В качестве минеральных антипиренов опробованы брусит (Кульдурское месторождение, Россия), магнезит и гидромагнезит (Халиловское месторождение, Россия).

Испытания огнезащитной эффективности краски исследуемых составов проводили в испытательной пожарной лаборатории на установке «керамическая труба». Образцы древесины перед нанесением покрытия выдерживали в эксикаторе с насыщенным раствором $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ при температуре (23±5) °С до постоянной массы. Испытания проводили на образцах прямоугольной формы 30×60×150 мм. Согласно ГОСТ Р 53292-2009 «Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Методы испытаний» образец держали в пламени горелки в течение 2 мин, после чего подачу газа в горелку прекращали.

По результатам исследования установлено следующее. В качестве огнезащитного состава рекомендуется краска, содержащая антипирен в виде гидромагнезита, покрытие имеет максимальный коэффициент вспучивания 150 % при температуре воздействия 950 °С в течение 30 минут, что в шесть раз превышает коэффици-

ент вспучивания для покрытия с магнезитом и в двенадцать раз – с бруситом. Покрытие с гидромагнезитом в количестве 5,5 мас% обеспечивает первую группу огнезащитной эффективности применительно к деревянным поверхностям, что подтверждается низкими потерями массы (8,4%) после испытаний в огневой трубе. Это способствует получению плотной пены, которая создает поверхностный защитный барьер действию пламени, затрудняет диффузию горючих газов. При воздействии пламени газовой горелки на образец древесины с краской наблюдается вспучивание покрытия, отсутствуют признаки воспламенения и самостоятельного горения.

Результаты проведенных исследований имеют практическое значение, так как расширяют сырьевую базу антипиренов для красок за счет привлечения доступного и недорогого природного сырья. Силикатные покрытия обеспечивают прочное химическое соединение с основанием и обладают рядом преимуществ.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, Д.В. Мартемьянов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Одними из наиболее опасных загрязнителей в воде являются микробиологические примеси (вирусы, паразиты, бактерии, простейшие и т.д.) [1]. При использовании воды в питьевых целях её необходимо обязательно очищать от микробиологических загрязнений используя для этого различные методы: ультрафиолетовая стерилизация, мембранный метод, кипячение, реагентный способ, использование фильтровальных материалов [2]. В последнее годы всё чаще находит место применение модифицированных фильтрсорбентов на различных носителях [3]. В рамках данной работы рассматривается получение модифицированного фильтрсорбента на основе минерала гематит (Бакальское месторождение, Урал, Россия) с иммобилизованными на его поверхности нановолокнами оксигидроксида алюминия. Модификация проводилась посредством золь-гель процесса с использованием минерала гематита, имеющего различный фракционный состав (0,1–0,5 мм; 0,5–1 мм), и алюминия пищевых марок (менее 0,1 мм).

Определялись величина удельной поверхности и удельный объём пор у исследуемых образцов материалов, а также их фильтрационная способность при извлечении из водного раствора культуры *Escherichia Coli* (кишечная палочка) при сходной концентрации $2{,}8 \cdot 10^7$ КОЕ/см^3.

Из таблицы 1 видно, что у исходных минералов и фильтрсорбентов определяемые значения выше у образцов с меньшим фракционным составом. Можно наблюдать, что при модификации носителей нановолокнами оксигидроксида алюминия у них кратно увеличиваются удельная поверхность и удельный объём пор.

Эффективность извлечения культуры *Escherichia Coli* из водного раствора исследуемыми образцами представлена в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что минерал гематит с размером частиц 0,5–1 мм полностью пропустил всю культуру *Escherichia Coli*. Минерал гематит с фракционным составом 0,1–0,5 мм показал очень слабое извлечение микроорганизмов в первых двух литрах фильтрата, а далее

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор у фильтрсорбентов и минеральных носителей

Образец	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г
Оксигидроксид алюминия	192,5	0,083
Гематит 0,1–0,5 мм	20,1	0,009
Гематит 0,5–1 мм	16,3	0,007
Фильтрсорбент 0,1–0,5 мм	71,4	0,028
Фильтрсорбент 0,5–1 мм	60,8	0,023

Таблица 2. Фильтрация модельного раствора обсеменённого культурой *Escherichia Coli*

Пропущенный объём, дм^3	Концентрация микроорганизмов в растворе после фильтрации, КОЕ/см^3			
	Гематит		Фильтрсорбент	
	0,1–0,5 мм	0,5–1 мм	0,1–0,5 мм	0,5–1 мм
1	$3•10^6$	$2,8•10^7$	0	$2,4•10^3$
2	$9,5•10^6$	$2,8•10^7$	0	$4,1•10^6$
3	$2,8•10^7$	$2,8•10^7$	0	$1,3•10^7$
4	$2,8•10^7$	$2,8•10^7$	48	$2,8•10^7$
5	$2,8•10^7$	$2,8•10^7$	$5,3•10^3$	$2,8•10^7$

наблюдается полный проскок бактерий. Самые лучшие свойства при извлечении из модельного раствора культуры *Escherichia Coli* наблюдаются у фильтрсорбента с размером частиц 0,1–0,5 мм. Фильтрсорбент с гранулометрическим составом 0,5–1 мм показывает некоторую очистку водного раствора только на первых трёх литрах фильтрата, а далее идёт полный проскок бактерий *Escherichia Coli* в очищаемую воду.

Модификация поверхности минеральных носителей придаёт им повышенные фильтрационные свойства при очистке воды.

Список литературы

1. *Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И. // Вестник Карагандинского университета, 2002.– №3.– С.61–65.*
2. *Лисецкий В.Н., Лисецкая Т.А., Репин В.Е., Пугачев В.Г. Сорбент и способ его получения // Описание изобретения к патенту, Томск, 2004.– С.1.*
3. *Лернер М.И., Родкевич Н.Г., Старовская Н.В., Ложкомоев А.С., Псахье С.Г., Руденский Г.Е. Способ получения фильтрующего материала // Описание изобретения к патенту, Томск, 2005.– С.1.*

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ КРИВЫХ ПЛАВКОСТИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.А. Маслов, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.К. Скрипникова

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

Силикаты составляют основу многих строительных материалов и изделий – керамики, стекла и стеклокристаллических материалов. Конечные свойства готовых изделий в значительной мере зависят от жидкой фазы (расплав), образующейся при высоких температурах [1–3].

При изготовлении многих видов силикатных материалов с использованием энергии термической плазмы под действием высоких температур происходит расплавление материала. Свойства полученной жидкой фазы оказывают значительное влияние на технологический процесс, и как следствие, на конечные свойства готового продукта.

Для анализа процессов, протекающих при плавлении исходного сырья, были рассчитаны и построены кривые плавкости. В основу расчета был заложен метод последовательного плавления эвтектик. Далее проведен сравнительный анализ кривых плавкости, простроенных с учетом реального химического состава сырья и традиционных кривых плавкости рассчитанных, посредствам пересчета на трехкомпонентную систему $CaO–Al_2O_3–SiO_2$. В качестве исследуемого сырья выбраны золы ТЭЦ Томской области [4], результаты химического анализа которых представлены в таблице 1.

Анализ процессов образования расплава золы с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав (33,33 мас.%) образуется при температуре 1170 °С (рис. 1). Далее, при температуре 1178 °С происходит образование 4,99 мас.% эвтектического расплава. При температуре 1355 °С суммарное количество расплава составляет 42,22 %. Полное расплавление золы достигается при температуре 1590 °С.

Таблица 1. Химический состав исходного сырья

Сырье	Содержание оксидов, мас.%						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{пр}$
Золошлаковые отходы	52,16	34,07	3,42	8,53	0,81	0,33	0,68

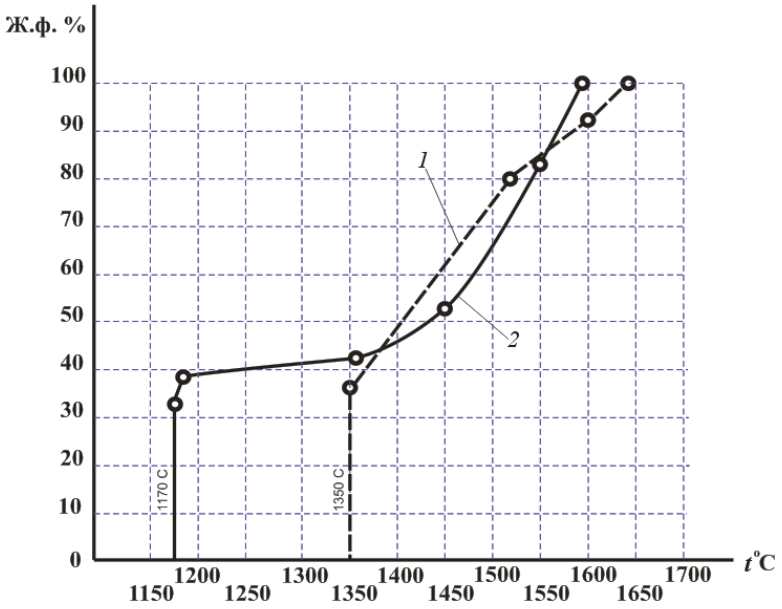


Рис. 1. *Кривые плавкости золошлаковых отходов ТЭЦ: 1 – для системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$; 2 – для фактического химического состава*

Около 35% первичного расплава кривой плавкости для фактического химического состава образуется при 1170 °С, а для трехкомпонентной при 1350 °С. Образование 100%-го расплава золы в трехкомпонентной системе происходит при температуре 1640 °С, однако с учетом реального химического состава зола полностью расплавится при температуре 1590 °С.

Таким образом, на основании проделанного анализа были получены расчетные данные отражающие особенности получения расплава из исследуемых материалов с учетом их реального химического состава и при пересчете на трехкомпонентную систему. Анализ полученных данных позволил установить возможность использования техногенных отходов в качестве сырья при получении химически однородных силикатных расплавов с использованием энергии термической плазмы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МД-553.2018.8) и стипендии Президента РФ (СП-313.2018.1).

Список литературы

1. *Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Верещагин В.И., Хайсундинов А.И. // Строительные материалы, 2013.– №11.– С.44–46.*
2. *Волокитин О.Г., Шеховцов В.В. // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2017.– №1(60).– С.144–148.*
3. *Шеховцов В.В., Власов В.А., Волокитин Г.Г., Волокитин О.Г. Известия высших учебных заведений. Физика, 2016.– Т.59.– №9–3.– С.305–308.*
4. *Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. // Техника и технология силикатов, 2016.– Т.23.– №3.– С.2–5.*

ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ РАСТВОРЕННЫЕ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ И ИОНЫ ЖЕЛЕЗА В БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫХ СТАНЦИЯХ С ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ ДО 2 400 м^3 в сутки

А.П. Матвеев
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян

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

Развитие газо- и нефтедобывающей отрасли и создание вахтовых поселков, не имеющих централизованного водоснабжения, требуют немедленного решения обеспечения населения качественной питьевой водой. Западно-Сибирский регион ставит проблемы разработки компактных станций водоподготовки, предназначенных для обеспечения качественной водой населенных пунктов, удаленных от коммуникаций, где отсутствует необходимая для размещения очистного оборудования инфраструктура: специализированные здания и сети водоснабжения.

В связи с этим в настоящее время находят широкое применение блочно-модульные станции очистки воды. Исходя из индивидуальных характеристик источников водоснабжения, такие станции не могут быть полностью универсальными, и технологические схемы, используемые в них, должны эффективно работать для индивидуального типа обрабатываемой воды.

На территории Западной Сибири, подземные воды являются единственным доступным источником питьевого водоснабжения. Это связано с тем, что поверхностные воды экологически не защищены от антропогенного воздействия, в поверхностных водах содержатся гуминовые вещества из-за заболоченности территорий. Повышенная концентрация ионов железа ограничивает использование подземных вод. Обогащение железом происходит в результате выщелачивания и растворения железистых минералов. Также подземные воды обогащены органическими веществами гумусового происхождения и соединениями кремния. В результате содержание указанных примесей, происходит образование коллоидной системы, обладающей высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям, в настоящее время используемым в технологиях водоподготовки.

В ходе реализации губернаторской программы «Чистая вода» на территории Томской области было установлено 70 комплексов водоочистки «Гейзер-ТМ-1,5», реализованные на базе применения безреагентной трехступенчатой технологии водоочистки:

1. Механическая очистка.
2. Аэрирование и озонирование исходной воды через систему аэрации с применением озонатора типа OzA-2.
3. Фильтрация воды через четырехступенчатый каскад фильтров с применением за грузки типа SuperFerox, Ecoferox, Baufilter активированный уголь.

Применение данной технологической схемы очистки не оправдалось в поселениях, где в качестве источников водоснабжения используются скважины с высоким содержанием гуминовых веществ, связанных с ионами железа в

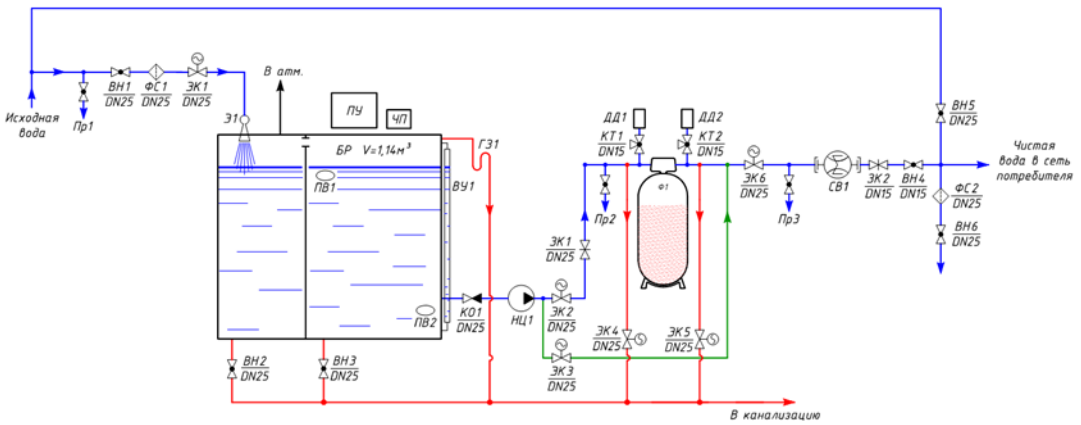


Рис. 1.

устойчивые коллоидные соединения. Это населенные пункты в Александровском районе: Назино, Лукашкин Яр, Новоникольское, Октябрьское.

В населенных пунктах Верхнекетского района, в составе исходной воды также содержатся соединения кремния высокой концентрации, поэтому была применена дополнительная ступень водоочистки – коагуляция. В качестве коагулянта быль применен Аква-аурат 30 («гидроксохлорид алюминия», «полиалюминия хлорид»), представляющий собой водный раствор основных солей хлорида алюминия. Через дозирующие устройства, коагулянт дозировался в приемные резервуары исходной воды – баки-реакторы – в соотношении 5–20 мг на 10 куб. м, при скорости дозирования 20–60 мл/мин. Концентрация коагулянта и скорость дозирования определялась исходя из индивидуальных параметров исходной воды.

Дополнение безреагентной технологии водоочистки ступенью коагуляции через дозирующее устройство полностью оправдалась.

Безреагентные технологии водоочистки в условиях Западно-Сибирского региона показывают высокую эффективность. Но в случаях присутствия в исходных подземных водах устойчивых коллоидных соединений, содержащих высокую концентрацию гуминовых веществ, ионов железа и соединений кремния необходимо применение реагентного метода коагуляции с использованием коагулянта типа Аква Аурат.

Безреагентные методы электрокоагуляции экономически не оправданы в связи с высокой энергозатратностью метода и стоимостью электроэнергии в удаленных районах региона.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТОВ БАРИЯ, ИСПОЛЬЗУЯ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЬ, ВЫДЕЛЕННЫЙ ИЗ СЕРПЕНТИНОВ

С.А. Меликян
Научный руководитель – д.х.н. Н.О. Зулумян

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения
0051, Армения, г. Ереван, ул. Аргутяна 2-ой переулок, 10, Isahakyananna@yahoo.com

Высокая химическая и термическая стабильность, структурное разнообразие делает силикаты бария (Ba_2SiO_4, $BaSiO_3$, $BaSi_2O_5$, Ba_3SiO_5, $Ba_5Si_8O_4$) весьма привлекательным материалом при изготовлении люминофоров для светоизлучающих диодов, флуоресцентных ламп, плазменных экранов и т.д. Одним из наиболее широко распространённых способов получения люминофоров на основе силикатов бария, в частности ортосиликата бария Ba_2SiO_4, является твердофазный многочасовой высокотемпературный синтез (1200 °C и выше), осуществляемый путем прямого взаимодействия карбоната бария $BaCO_3$ с диоксидом кремния SiO_2. Предлагаются также двухстадийные способы, основанные на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия солей бария (нитрат $Ba(NO_3)_2$ или хлорид бария $BaCl_2$) с кремнеземсодержащими реагентами (силикагель, тетраэтоксисилан или силикат натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$), обычно осуществляемые в гидротермальных условиях, и дальнейшем длительном обжиге полученных веществ. Следует отметить, что все эти способы отличаются технологической сложностью и требуют большие расходы энергии.

По новой методике из дегидратированных серпентинитов $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ выщелачивается гидросиликагель, содержащий до 5–8 % кремнезема SiO_2 [1]. В отличие от известных традиционных форм SiO_2 он обладает высокой химической активностью, обусловленной низкой энергией разрыва силоксановых связей в Si–O–Si мостиках, что объясняется наличием ненасыщенных Si–O(Si) связей в его структуре [2]. Применение его в качестве исходного реагента позволило не только упростить методику получения некоторых веществ (корунда, кремния, β-волластонита), но и понизить температуру начала их твердофазного синтеза.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия между реагентами в системе SiO_2–NaOH–$BaCl_2$–H_2O, где в качестве кремнеземсодержащего реагента используется гидросиликагель, выделенный из серпентинов.

Перемешивание в течение 1 ч кипящей водной суспензии, полученной добавлением раствора из гидроксида натрия NaOH и данного

гидросиликагеля к кипящему раствору хлорида бария $BaCl_2$, мольное соотношение которых $SiO_2 : NaOH : BaCl_2$ составляет 1 : 4 : 2, сопровождается образованием карбоната бария $BaCO_3$ и незначительного количества кристаллогидрата силиката бария $BaSiO_3 \cdot H_2O$, который при нагреве до 800 °C кристаллизуется в метасиликат бария $BaSiO_3$. Выдержка его при более высоких температурах не приводит ни к каким фазовым изменениям.

Если, наоборот, кипящий раствор $BaCl_2$ добавить к смеси из гидросиликагеля и NaOH, то образуется BaH_2SiO_4, термообработка которого до 700 °C приводит к разложению $BaCO_3$ и переходу полученного соединения в аморфное состояние, а при 800 °C уже формируются хорошо кристаллизованные наноразмерные кристаллы ортосиликата бария Ba_2SiO_4 и $BaSiO_3$.

Итак, применение гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, в качестве исходного реагента, позволяет не только синтезировать силикаты бария, включая ортосиликат бария, при относительно низких температурах (800–820 °C), но и значительно упростить процедуру их получения, минуя стадию автоклавной обработки и сокращая длительность многочасового обжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №16YR-1D025.

Список литературы

1. *Зулумян Н.О, Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // Ж. прикл. Химии, 2007.– Т.80.– №6.– С.1045–1047.*
2. *А.Р. Исаакян, А.А.Бегларян, П.А. Пирумян и др. // Ж. физ. Химии, 2011.– Т.85.– №1.– С.78–81.*

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРОТОНИРОВАНИЯ СЛОИСТОГО НИОБАТА КАЛИЯ, АТТЕСТАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.М. Минеев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Кочетова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, Nadezhda.Kochetova@urfu.ru

Слоистые ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов представляют интересный класс соединений, особая структура которых обуславливает появление ряда функциональных свойств. Среди них высокая фотокаталитическая активность, оптические свойства, хорошая сорбционная способность [1, 2]. Также существует возможность ионообменных реакций, в частности, обмена катионов, располагающихся в межслоевом пространстве, на протоны [3], что может оказывать влияние на электрические свойства.

Целью настоящей работы было изучение условий протонирования гексаниобата калия $K_4Nb_6O_{17}$, получение протонированных форм различного состава $H_xK_{4-x}Nb_6O_{17} \cdot nH_2O$ (x = 0,5–4,0, n = 3, 4), изучение их термических и электрических свойств.

Гексаниобат калия $K_4Nb_6O_{17}$ получали твердофазным методом, выдерживая стехиометрическую смесь Nb_2O_5 и K_2CO_3 при 1100 °C в платиновом тигле в течение 10 часов с промежуточным перетиранием в среде этанола. Протонированные формы получали путем ионного обмена, выдерживая гексаниобат калия в растворах разбавленной азотной кислоты при 60 °C и постоянном перемешивании. Условия подбирали путем варьирования концентрации раствора кислоты и времени выдержки. Реакция ионного обмена может быть записана в виде:

$$K_4Nb_6O_{17} + xHNO_3 + nH_2O = H_xK_{4-x}Nb_6O_{17} \cdot nH_2O + xKNO_3.$$

Максимальная степень протонирования достигалась при выдержке 5 дней в растворе с концентрацией 2 моль/л. Далее образцы были отделены от раствора центрифугированием и высушены под вакуумом. Отметим, что как $K_4Nb_6O_{17}$, так и протонированные формы склонны к гидратации, молекулы воды интеркалируются в межслоевое пространство.

Образцы были изучены методом рентгено-

фазового анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_α-излучении в диапазоне углов $2\Theta = 10–80°$. Была подтверждена однофазность образцов, показано, что базовый структурный каркас при ионном обмене не разрушается.

Термические свойства протонированных форм изучали методом термогравиметрии на анализаторе STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403C Aëolo, (Netzsch, Германия). Была определена степень протонирования, а также характер разложения образцов. Полученные данные показывают, что дегидратация происходит ступенчато: первая стадия – отщепление гидратной воды, происходящее в интервале от 40 °C до 100 °C, далее в несколько стадий разлагается основное соединение. Процесс полностью прекращается при 400 °C. Результаты масс-спектрометрии показывают, что в процессе разложения выделятся только вода.

Электрические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью измерителя параметров импеданса ИПИ-3 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Россия). Предварительно образцы спрессовали в брикеты и на торцы нанесли мелкодисперсную платиновую пасту, формируя электроды. Съемку вели двухконтактным методом в режиме нагрева на воздухе при температурах 30–500 °C в диапазоне частот $1–3•10^6$ Гц. Было показано, что при низких температурах, когда в структуре сохраняется гидратная вода (до 100 °C), электропроводность протонированных ниобатов $H_xK_{4–x}Nb_6O_{17}•nH_2O$ значительно выше, чем проводимость $K_4Nb_6O_{17}•nH_2O$. Это, вероятно, связано с появлением более подвижных носителей тока – протонов, перемещение которых осуществляется в межслоевом пространстве по системе водородных связей при наличии в слоях также молекул воды. Величина электропроводности пропорциональна степени протонирования. При дальнейшем нагревании протонированные ниобаты необратимо разлагаются, что приводит к сложной зависимости электропроводности от температуры.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия, позволяющие получать протонированные формы гексаниобата калия с различной степенью замещения. Было показано, что обмен ионов калия на протоны приводит к значительному увеличению электропроводности в низких температурах.

Список литературы

1. *H.-L. Chou , Ch.-Ch. Lee , H.-M. Chen , et al. // J.of the Chinese Institute of Engineers, 2011.– V.34.– №1.– P.3.*
2. *T. Nakato, M. Kameyama, Q. Wei, J. Haga. // Microporous and Mesoporous Materials, 2008.– V.110.– P.223.*
3. *M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino // Materials Research Bulletin, 2004.– V.39.– P.1729.*

ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}$ И $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}+Zr_7Ni_{10}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Миронова, А.Р. Рангулова, М.В. Ерженков

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, milissochka@mail.ru

Реакция выделения водорода (РВВ) является одной из наиболее исследованных реакций в электрохимии. Накоплен значительный экспериментальный материал по кинетике РВВ на различных катодах. Однако необходимо проведение новых исследований для установления эффективного катодного материала, одним из которых является Ti–V–Cr композиция. По этой причине целью настоящей работы было установление влияния ванадия на электрокаталитическое поведение $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}$ и $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}+Zr_7Ni_{10}$ сплавов в РВВ.

Представлены результаты для сплавов $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}$ и $(TiCr_{1,8})_xV_{1–x}+Zr_7Ni_{10}$ (4 ат. %) с содержанием ванадия 20, 40, 60 и 80 ат. %, изготовленные методом дуговой плавки в лаборатории

Таблица 1. Зависимость величины E_a от содержания ванадия в сплаве

Система	E_a, кДж/моль			
	x=80	x=60	x=40	x=20
$(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$	65,79	78,58	98,64	106,09
$(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}+Zr_7Ni_{10}$	83,16	82,48	96,37	97,26

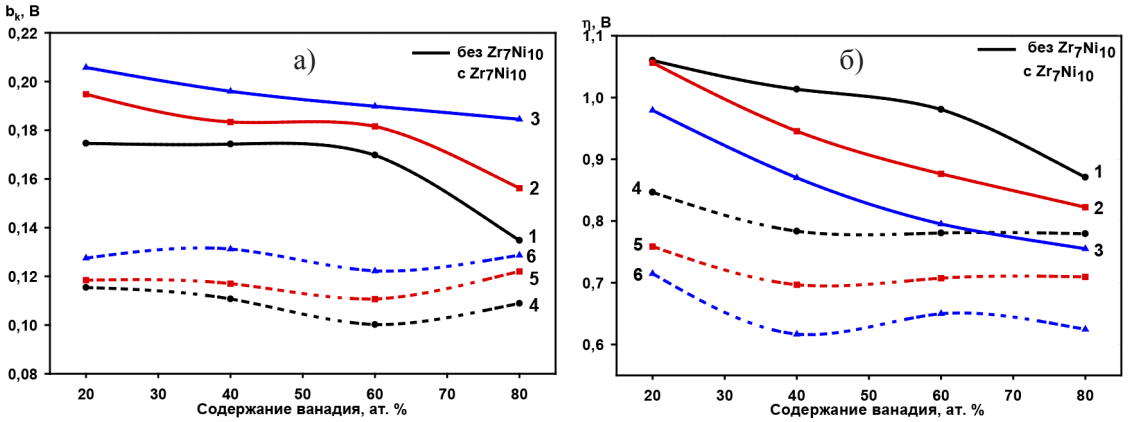


Рис. 1. *Зависимость углового коэффициента (а) и перенапряжения (б) уравнения Тафеля РВВ от содержания ванадия в сплаве и температуры, К: 1, 4–298; 2, 5–318; 3, 6 – 338*

CRETA (Grenoble, CNRS, France). Измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с использованием потенциостата P-30I (Элинс, Россия) в 1М растворе КОН в условиях естественной аэрации в диапазоне температур 298–338 К с шагом 5 К. Регистрацию катодных поляризационных кривых (КПК) осуществляли в потенциодинамическом режиме (υ=2 мВ/с). Сравнение электрохимической активности композиций к электролитическому водороду осуществляли на основе катодных кривых *E=f(lgi)*.

Рассчитаны электрохимические параметры: перенапряжение и угловой коэффициент уравнения Тафеля (η и b_k) РВВ на сплавах (рис. 1). Представленные графики (рис. 1, сплошные линии) для сплавов без добавки указывают на положительное влияние ванадия, происходит снижение перенапряжения РВВ с увеличением доли ванадия в композиции. Угловой коэффициент b_k уменьшается с увеличением ванадия, значительное снижение наблюдается для сплава $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$. Для сплавов с добавкой Zr_7Ni_{10} (рис. 1, прерывистые линии) наблюдается положительное влияние добавки, тогда как увеличение содержания ванадия оказывает слабое влияние на электрохимические параметры. Введение добавки позволяет снизить количество ванадия в сплаве без ухудшения электрохимических свойств, что играет важную роль в экономической целесообразности использования исследуемых сплавов. При повышении температуры электролита отмечается закономерное снижение перенапряжения и повышение углового коэффициента b_k. При этом в зависимости от содержания ванадия в композициях влияние температуры различается. Лучшие электрохимические показатели наблюдаются для образцов $(TiCr_{1,8})_{40}V_{60}$ и $(TiCr_{1,8})_{60}V_{40}+Zr_7Ni_{10}$.

Вычисленная энергия активации (E_a – реальная энергия активации, вычисленная температурно-кинетическим методом) приведена в табл. 1. Для системы без добавки происходит значительное увеличение E_a с ростом содержания ванадия, тогда как E_a сплавов с Zr_7Ni_{10} практически не меняется. Полученные значения энергии активации указывают на кинетический контроль РВВ.

На основании проведенных исследований установлено, что электрохимическая активность $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$ сплавов в РВВ преимущественно зависит от содержания ванадия и присутствия добавки. При этом количество ванадия оказывает существенное влияние на поведение системы $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}$, и практически не изменяет активность $(TiCr_{1,8})_xV_{1-x}+Zr_7Ni_{10}$. Рассчитанные величины Ea указывают, что для всех исследуемых сплавов лимитирующей стадией является замедленный разряд РВВ.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ВЫСОКИМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

С.Ю. Модин, Н.А. Попова, Ю.Е. Лебедева, О.Ю. Сорокин, Д.О. Лемешев
Научный руководитель – к.т.н. Д.О. Лемешев

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ
105005, Россия, г. Москва, ул. Радио 17

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9

Керамика из карбида кремния давно занимает лидирующее место в различных отраслях промышленности: двигателестроении, машиностроении, нефтедобыче и нефтепереработке, ядерной энергетике и т.д. благодаря совокупности уникальных физико-механических характеристик SiC [1]. Для активирования процесса спекания SiC одним из способов является легирование его бором, углеродом или их комбинацией [2]. Для введения добавки бора в карбид кремния перспективен метод механической активации, представляющий большой интерес благодаря возможности «деформационного смешивания» компонентов смеси, т. е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне [3].

Целью настоящей работы является консолидация промышленного порошка карбида кремния (α-SiC) методом искрового плазменного спекания (SPS-метод) и изучение влияния количества вводимой добавки на спекание и свойства материала.

Для консолидации порошковых смесей интерес представляет использование метода искрового плазменного спекания, представляющий собой высокоскоростной метод спекания, в котором энерговыделение идет не только по всему объему порошковой заготовки в макроскопическом масштабе, а также как метод, при котором энергия рассеивается именно в определенных участках в микроскопическом масштабе, а именно в точках контакта частиц порошка между собой [4].

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α-SiC ($d_{ср}$ = 3,7 мкм), измельченный до субмикронного размера ($d_{ср}$ = 0,232 мкм) и бор аморфный. Механическую активацию проводили на планетарной мельнице РМ-400 в барабанах (объем 250 мл) с мелющими телами из WC в течение 120 мин, соотношение материала и мелющих тел составило 1 : 10. Консолидация осуществлялась в установке для искрового плазменного спекания с дополнительным индукционным нагревом при температуре 1750 °C и давлении 60 МПа в течении 25 мин.

Максимальная плотность, равная 3,12 г/см^3, достигается при введении 8 мас. % бора и не изменяется при повышении концентрации бора до 10 мас. %, свидетельствуя об образовании плотноспеченного каркаса (табл. 1). Увеличение твердости плотноспеченного материала с 30,3 до 31,9 ГПа при введении 10 мас. % бора может объясняться ростом кристаллов карбида кремния. Значения K_{1c} при повышении содержания бора уменьшаются вследствие изменения механизма разрушения материала с интеркристаллитного на транскристаллитный тип. Создание более плотной структуры приводит к уменьшению концентраторов напряжений на границах зерен в виде микропор, что облегчает рекристаллизацию на заключительной стадии спекания. Это, в свою очередь, ведет к разрушению

Таблица 1. Значения плотности (ρ), твердости (Hv) и трещиностойкости (K_{1c}) консолидированных образцов с различным содержанием бора

№ п/п	Система (мас. %)	ρ, г/см^3	Твердость (Hv), ГПа	K_{1c}, МПа•м$^{1/2}$
1	97 % SiC + 3 % B	2,67	15,5±1,1	6,88±0,46
2	94 % SiC + 6 % B	2,87	19,6±0,6	6,36±0,40
3	92 % SiC + 8 % B	3,12	30,3±0,6	5,93±0,40
4	90 % SiC + 10 % B	3,12	31,9±0,5	5,65±0,32

материала преимущественно по транскристаллитному механизму, т.е. когда трещина проходит сквозь зерен спеченного каркаса. При таком механизме путь распространения трещины сокращается и материал разрушается при меньших воздействиях.

Список литературы

1. *Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В. и др. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал, 2010.– Т.LIV.– №1.– С.20–24.*
2. *Malinge A., Coupe A., Le Petitcorps Y., Pailler R. Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles // Journal of the European ceramic society.– 32 (2012).– P.4393–4400.*
3. *Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья // Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео», 2009.– 155с.*
4. *Торресильяс Сан Миллан Р., Солис Пинарготе Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. Монография // М.: Техносфера, 2014.– 96с.– ISBN 978-5-94836-399-8.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СУХОЙ ГАЗОБЕТОННОЙ СМЕСИ

Т.Р. Мустаев

Научный руководитель – ассистент В.А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Строительство в районах континентального и резко континентального климата подразумевает высокую степень теплоизоляции и прочности строительных материалов ввиду характерного отчётливого разделения года на холодный и тёплый сезоны, и большие перепады температур. Для достижения высокой теплоизоляции строительную конструкцию необходимо делать достаточно большой толщины, однако, это экономически невыгодно, и поэтому снижение расходов на обогрев помещения достигается за счет использования наиболее выгодного энергетически и экономически теплоизоляционного материала [1]. По технико-экономическим показателям и ряду физико-механических свойств (низкая средняя плотность, простота обработки, достаточная прочность, пожарная безопасность, теплоизоляционные свойства, звукоизоляция, высокая морозостойкость) газобетон превосходит практически все материалы, используемые в настоящее время в строительстве. Использование газобетона также ускоряет темпы строительства и уменьшает расходы в сравнении с традиционными строительными материалами и технологиями. Благодаря своим свойствам газобетон имеет широкий спектр применения: постройка несущих и ненесущих внешних стен, возведения перегородок в зданиях различного типа, утепление существующих и вновь возводимых конструкций.

Традиционные технологии газобетона подразумевает его получение с применением заводских технологий, т.е. человек без определенных навыков и знаний не сможет получить газобетон из компонентов сырьевой смеси на строительной площадке, здесь нужно участие технологов, так как технология достаточно деликатная и требует определенный тепловой режим. На заводе можно получить газобетон различной плотности (300–600 и более кг/м^3), но наибольшей проблемой является транспортировка ввиду того, что газобетон не очень крепкий и при перевозки будет разрушена большая часть материала. Поэтому минимально-допустимая плотность, производимая на заводе это 450 кг/м^3.

Преимущество технологии сухой газобетонной смеси – это возможность локального применения, для заливки в опалубку, утепление перекрытий и крыш, для создания теплоизоляционных слоев, там где это нужно по месту, благодаря этому мы может существенно повысить эффективность, получая и используя газобетон с плотностью 200 кг/м^3, что в 2,25 раза легче, чем заводской, при этом коэффициент теплопроводности меньше и соответственно его нужно меньше в 2,25 раза по объему, чтобы изолиро-

вать стенку, следовательно, данная технология и сама идея очень привлекательна в тех случаях, когда нужна высокая эффективность именно самого теплоизоляционного слоя.

Данная работа направлена на разработку технологии сверхлёгкого теплоизоляционного газобетона, отличающегося высокой теплоизоляционной эффективностью и доступностью в условиях строительной площадки.

Суть экспериментальной работы заключалась в том чтобы сделать сухую смесь которая бы при затворении водой вспучивалась и давала газобетон заданной плотности. Для этого нужно было подобрать соотношение компонентов в рецептуре и температуру воды. На первоначальном этапе экспериментальных работ для ознакомления с технологией изготовления газобетона была приготовлена смесь классическим образом, с применением алюминиевой пудры и растворением ее в омыляющем растворе, с использованием методики расчета [2]. По классической технологии были получены образцы газобетона с плотностью 500 кг/м^3, и освоена методика расчета.

На последующих этапах была освоена технология сухой смеси. После проведения нескольких испытаний, оптимальной температурой воды была выбрана 40 °С.

Через две недели после затвердевания образцы были изъяты из формы и помещены в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Далее на высушенных образцах определялась плотность и прочность.

Выводы

В результате проделанной на текущий момент исследовательской работы мы ознакомились с классической технологией получения газобетона и с технологией получения газобетона с помощью сухой смеси.

В ходе лабораторной работы были получены образцы с плотностью 350–400 кг/м^3 и образцы с плотностью 500–520 кг/м^3.

Данная технология является интересной в плане изучения и перспективной для продолжения исследований.

Список литературы

1. *Акулова М.В. Технология изоляционных строительных материалов и изделий.– 65с.*
2. *В.А. Лотов, В.А. Кутугин Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учебное пособие / Томский политехнический университет.– Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011.– 211с.*

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ SI–C–N–O

А.Р. Насырбаев, С.О. Погорелова
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, arn1@tpu.ru

В настоящее время материалам, сочетающим различные химические, физические и механические свойства, уделяется большое внимание. На данный момент существует много работ, посвященных бинарным неорганическим соединениям. Однако особенно интересным становится синтез и изучение соединений тройных систем. Система Si–C–N является перспективной ввиду ряда преимуществ в сравнении с бинарной системой Si–C: механическая прочность и высокая твердость, стойкость к химическим воздействиям, а также высокие показатели теплопроводности [1]. Предполагается, что такие свойства приобретаются ввиду наличия связи между всеми тремя атомами системы.

Основой методов получения тройных систем Si–C–N и других является осаждение из сложной газовой среды [2]. Такие методы достаточно токсичны и взрывоопасны. В настоящей работе используется метод прямого динамического синтеза в высокоскоростной углерод-кремниевой плазменной струе, которая генерируется коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [3]. В работе исследуется возможность синтеза тройной системы Si–C–N.

Проведенные серии экспериментов заключались в варьировании газовой среды камеры-реактора (серия 1 – среда воздух, серия 2 – аргон и воздух, серия 3 – аргон). Питание к ускорителю подводилось от емкостного накопителя энергии

($U_{зар}$ = 3,0 кВ; C = 6 мФ). Результатами серии экспериментов было получение порошкообразных продуктов, которые исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM).

Структурно-фазовый анализ продуктов серии 1 показал, что порошок состоит из одной фазы – диоксида кремния, дающего на дифрактограмме один аморфный рефлекс. Дифрактограммы второй серии включают в себя рефлексы фазы кубического карбида кремния и кубического кремния, а также рефлекс от фазы аморфного диоксида кремния. Продукты, произведенные в инертной газовой среде, выделяются высоким содержанием фазы кубического SiC.

Подтверждением XRD-анализа являются микроснимки, полученные просвечивающей электронной микроскопией. На рис. 1 изображено скопление частиц продукта синтеза, полученного в системе с воздушной газовой средой. Образовавшиеся частицы соответствуют диоксиду кремния, принимающему сферические формы. В продуктах, образовавшихся в серии экспериментов с воздушно-аргоновой газовой средой камеры-реактора, преобладают сферические частицы диоксида кремния, но также присутствуют объекты, типичные по морфологии для фазы

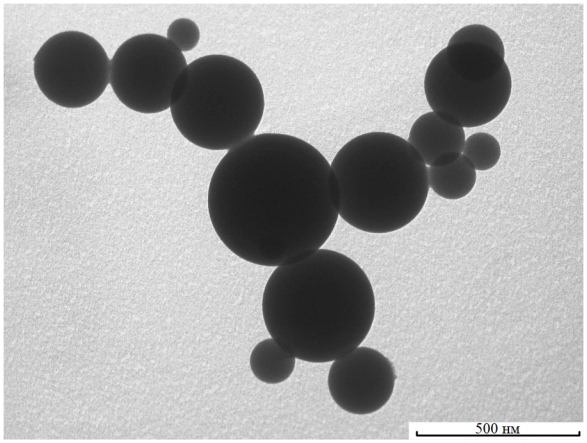


Рис. 1. *ТЕМ-снимок продукта, полученного при воздушной среде камеры-реактора*

кубического карбида кремния.

Результатом проведенных серий экспериментов стало следующее: получение тройной системы Si–C–N не осуществимо в воздушной атмосфере, поскольку происходит окисление не только углерода, но также и остальных фаз, что приводит к уменьшению содержания карбида кремния в продукте синтеза. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение образования карбонитрида кремния в азотной атмосфере камеры-реактора.

Список литературы

1. *Jedrzejowski P. et al. Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD // Thin Solid Films, 2004.– V.447.– C.201–207.*
2. *Fainer N.I. From organosilicon precursors to multifunctional silicon carbonitride // Russian Journal of General Chemistry, 2012.– V.82.– №1.– C.43–52.*
3. *Sivkov A.A., Pak A.Y. Coaxial magnetoplasma accelerator // RF Patent, 2011.– №2431947.*

ЛОКАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.С. Наумов, В.И. Савинков, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, Д.М. Шевякина
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Сигаев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, andreynaum13@mail.ru

Развитие оптоэлектроники, волоконной и интегральной оптики ставит задачу получения стеклообразных материалов с нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами в качестве основы активных оптических элементов. Среди методов структурного модифицирования стекол в последнее время все большую популярность приобретает фемтосекундное лазерное облучение благодаря возможности локального воздействия на материал с точным заданием энергетических и геометрических параметров. Уже сейчас формирование микро- и наноструктур заданной геометрии с отличным от стекломатрицы показателем преломления лежит в основе создания оптических элементов волноводных и микрофлюидных систем [1].

С точки зрения кристаллизационных, физико-химических и технологических свойств значительный интерес представляют ниобий-содержащие стекла. Среди ниобатов, которые могут быть выделены в стеклах литиевониобиевосиликатной (ЛНС) системы, наиболее привлекателен сегнетоэлектрический кристалл $LiNbO_3$, обладающий огромной квадратичной оптической восприимчивостью и широко используемый в современных оптоэлектронных устройствах. Перспективность метода локальной кристаллизации ЛНС стекол под действием лазерного пучка подтверждают работы последних лет, в которых были получены точечные и протяженные микрокристаллические, а также периодические нанокристаллические структуры [2–3].

Для лазерного модифицирования синтезировано стекло состава, мол.%: Li_2O – 33, Nb_2O_5 – 33, SiO_2 – 34. Источником фемтосекундного лазерного излучения был выбран лазер Pharos SP, генерирующий на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования 200 кГц. Для получения перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением использовали цилиндрическую линзу с фокусным расстоянием f=−400 мм, которую устанавливали перед фокусирующим объективом.

Полученные кристаллические каналы были изучены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61 с приставкой микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) проводилась с использованием конфокального КРС-микроспектрометра «ИНТЕГРА Спектра». Спектры КР, полученные от модифицированных участков стекла, хорошо согласуются со спектрами КР кристаллического $LiNbO_3$ [4] с учетом наличия в спектрах компоненты от ЛНС стекла.

Данные поляризационной оптической микроскопии и спектроскопии КР позволяют сделать вывод о том, что полярная ось кристаллов $LiNbO_3$, выращенных в объёме стекла ЛНС под действием фемтосекундного лазерного излучения, параллельна поверхности образца.

Формирование однородных кристаллических каналов $LiNbO_3$ в стекле состава, мол.%: Li_2O – 33, Nb_2O_5 – 33, SiO_2 – 34, было реализовано при помощи Гауссова и эллиптического лазерного пучка при различных режимах лазерной обработки. Установлено, что размер и качество полученных кристаллических структур существенно зависят от параметров лазерной обработки. В кристаллических каналах, выращенных эллиптической перетяжкой лазерного пучка, медленная ось двулучепреломления, в их центральной части, зависит от поляризации лазерного излучения, что позволяет говорить об определяющей роли геометрии лазерного пучка в процессе лазерной кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №16-33-60081, 16-33-01050, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0009).

Список литературы

1. *Righini G.C., Chiappini A. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques // Optical Engineering, 2014.– Vol.53.– Is.7.– P.071819.*
2. *J. Cao, L. Mazerolles, M. Lancry, F. Brisset, B. Poumellec Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure // J. Optical Society of America, 2017.– Vol.34.– Is.1.– P.160–168.*
3. *K. Veenhuizen, S. McAnany, D. Nolan, B. Aitken, V. Dierolf, H. Jain Fabrication of graded index single crystal in glass // Scientific reports, 2017.– Vol.7.– P.44327.*
4. *S. Sanna, S. Neufeld, M. Rusing, G. Berth, A. Zrenner, W.G. Schmidt Raman scattering efficiency in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ crystals // J. American Physical Society, 2015.– Vol.91.– Is.22.– P.224302.*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА НИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.С. Нерушкина[1], Н.Е. Гришко[1], А.А. Денисова[2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Дитц

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ditts@tpu.ru

[2]ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»
Россия, г. Новосибирск

Алюмонитридная керамика находит широкое применение в виде керамических подложек и корпусов, используемых в приборостроении для отвода тепла от мощных полупроводниковых структур, поглотителей мощности, в качестве изолирующих прокладок в системах отвода тепла конструкционных узлов, изделий силовой электроники и светоизлучающих диодов. Целесообразно осуществить сравнительную оценку структурно-физических и технологических характеристик порошкообразного AlN полученного разными способами.

При анализе структурно-физических характеристик порошков была использована современная аналитическая база: лазерный гранулятор Laser-Particle-Sizer Analysette 22; растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6000; установка синхронного термического анализа STA449F3; рентгенофлуоресцентный спектрометр X-Supreme 8000; дифрактометр XRD 7000.

Промышленные порошки нитрида алюминия получены разными методами: прямое азотирование (ПА); карботермическое восстановление-азотирование (КВА); самораспространящимся высокотемпературным синтезом

Таблица 1. Свойства порошков

Порошок AlN	Уд. поверхность, $м^2/г$	Плотность, $г/см^3$		Тип кривой распределения частиц	Размер частиц, мкм		
		Насыпная	Пикнометрическая		d_{90}	d_{50}	d_{10}
ПА	3,0	0,67	3,24	бимодальное	8,9	4,5	1,5
КВА	3,6	0,40	3,24	мономодальное	4,6	2,8	1,5
СВС	1,7	0,61	3,11	бимодальное	5,0	2,6	0,2
ПХ	2,3	0,61	–	бимодальное	7,9	3,2	1,0

Таблица 2. Данные термического анализа порошков

Характеристики процесса окисления	Порошок AlN			
	ПА	КВА	СВС	ПХ
$T_{н.о.}$, °C	1186,0	1220,4	1116,8	1137,8
$T_{п}$, °C	1277,0	1289,6	1171,8	1207,9
$T_{к.о}$, °C	1421,1	1319,4	1300,9	1276,8
ΔH, кДж/г	28,2	23,4	21,2	21,2
Скорость окисления, мг/мин	0,223	0,358	0,211	0,359
Степень превращения, α_{1500}	0,91	0,88	0,92	0,89

Таблица 3. Данные элементного анализа порошков

Порошок AlN	Элементный состав									
	Ca	Si	Cu	Fe	Ni	Mo	Ti	Mn	W	Mg
ПА	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+
КВА	+	–	+	–	–	–	–	–	+	–
СВС	–	+	–	+	–	+	+	–	+	+
ПХ	–	+	–	+	–	+	–	–	–	+

Таблица 4. Данные рентгеноструктурного анализа порошков

Порошок AlN	Параметры кристаллической решетки, Å		Отклонение	
	a	c	Δa	Δc
Теор	3,114	4,986	0	0
ПА	3,1166	4,9873	0,0026	0,0013
КВА	3,1149	4,9854	0,0009	0,0006
СВС	3,1163	4,9870	0,0023	0,0010

(СВС); плазмохимическим (ПХ). В ходе работы были исследованы характеристики промышленных порошков нитрида алюминия. Данные представлены в таблицах 1–4.

По данным рентгенофазового анализа все порошки представлены единственной фазой нитридом алюминия (PDF 000-25-1133).

Вывод. Порошки, полученные различными способами, имеют различные количество дефектов структуры и активность, в том числе и при спекании. Это может быть использовано при оценке пригодности порошка для изготовления высокотеплопроводных изделий.

Список литературы

1. *Непочатов Ю.К., Дитц А.А., Плетнев П.М., Денисова А.А. Оценка свойств порошка нитрида алюминия для производства технической керамики.– Новосибирск: Изд. Центр НГАУ «Золотой колос» СТРОЙСИБ-2015.– 97с.*
2. *Slack G.A. // J. Phys. Chem. Solids., 1993.– Vol.34.– P.321.*
3. *Kraft S., Schletz A., Maerz M.Reliability of Silver Sintering on DBC and DBA Substrates for Power Electronic Applications. Integrated Power Electronics Systems (CIPS), 2012 7th International Conference on.2012.*
4. *Kurokawa Y., Utsumi K., Takamizawa H., Kamata T., Noguchi S. AlN substrates with high thermal conductivity. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1985.– Vol.8.– №2.– P.247–252.*

ЗАЖИГАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗНОГО ТОПЛИВА В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО НАГРЕВА ИСТОЧНИКОМ ОГРАНИЧЕННОГО ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ

А.Г. Нигай, Д.О. Глушков
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Д.О. Глушков

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

Введение. С каждым годом перспективы освоения ближнего и дальнего космоса оказывают всё большее влияние на развитие ракетно-космической отрасли в России, США, Франции, Индии и других странах [1]. Одним из направлений развития такой отрасли является разработка топлив нового типа, например гелеобразных, и способов инициирования их горения.

Целью данной работы является исследование закономерностей и характеристик зажигания модельного гелеобразного топлива в условиях локального кондуктивного нагрева экспериментальным путем. Для достижения цели решены следующие задачи:

1. Установлены зависимости времени задержки зажигания гелеобразного топлива от начальной температуры горячей частицы и температуры топлива.

2. Обоснована устойчивость процесса зажигания гелеобразного топлива при близкой к криогенной температуре, разогретой до высоких температур металлической частицей.

Методика эксперимента. Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 1, основной частью которого является трубчатая муфельная печь Nabertherm R 50/250/13. В каждой серии экспериментов керамическая трубка gtxb нагревалась до определенной температуры. После ее стабилизации металлическая частица помещалась в центр керамической трубки (ри-

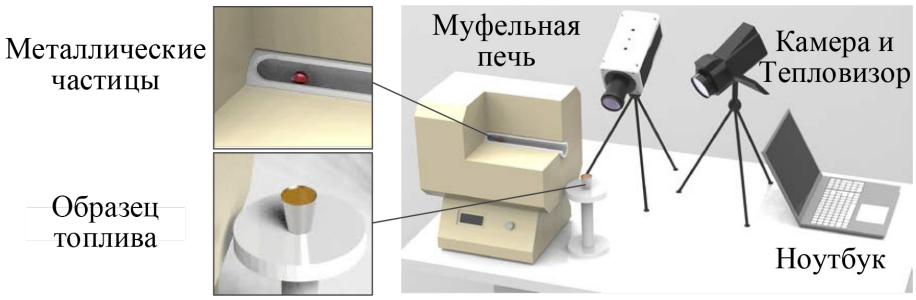


Рис. 1. *Схема экспериментального стенда*

сунок 1) и прогревалась в течение 5–10 минут до температуры окружающей ее высокотемпературной среды.

Процессы, протекающие при взаимодействии горячей частицы с топливом, регистрировались высокоскоростной видео камерой Phantom v411. Температура поверхности топлива регистрировалась тепловизором Testo 885.

Материалы. В качестве модельного гелеобразного топлива использовалась тяжелая нефть с высоким содержанием парафинов Герасимовского месторождения Томской области (Западная Сибирь, Россия).

Экспериментальные исследования процесса зажигания проведены при разных температурах образцов топлива: 120, 260, 290 К.

Результаты. В результате выполненных экспериментальных исследований установлены основные закономерности и характеристики зажигания гелеобразного топлива при локальном нагреве (рисунок 2).

Установлено, что в условиях выполненных экспериментов начальная температура стальной частицы 1050 К является минимальной, необходимой для зажигания гелеобразного топлива. При $T_p < 1050$ К топливо не зажигалось. Энергии локального источника не было достаточно для прогрева, плавления, испарения топлива, формирования горючей газовой смеси и ее воспламенения. При $T_p \geq 1050$ К топливо зажигалось устойчиво.

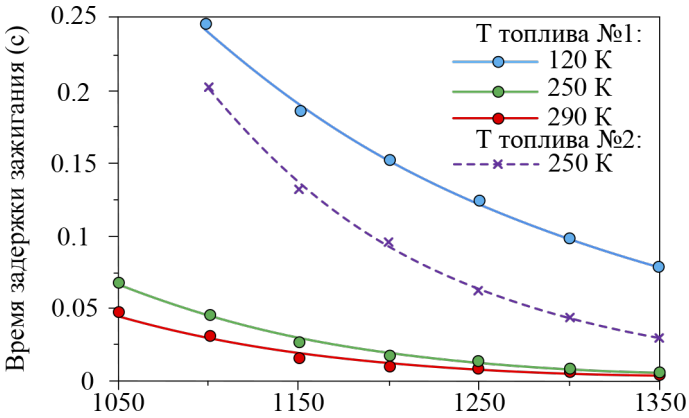


Рис. 2. *Зависимость задержки зажигания от начальной температуры стальной частицы в форме сферы размером 10 мм*

Вывод. Нагретые до высоких температур металлические частицы являются источниками устойчивого зажигания гелеобразного топлива даже при близких к криогенным значениям начальных температурах.

Список литературы

1. *Lehnert C., Karlsson E., Giannopapa C. Global risk & global challenges – Space as a game changer for socioeconomic sustainable development. Acta Astronautica, 2017.– Vol.140.– P.59–65.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ

А.С. Орехов, А.А. Дитц
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alex.orekhov94@gmail.com

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности в России повышает спрос на кармические продукты функционального назначения с повышенными физико-механическими и диэлектрическими свойствами. Производство таких изделий требует специальную огнеупорную оснастку для проведения операций синтеза материала и спекания изделий. Применяемые на данный момент материалы либо дорогостоящие, либо имеют контактные реакции с изделиями. В связи с этим цель данной работы – разработка составов высокотемпературной керамики для производства огнеупорной оснастки высокотемпературных печей и исследование влияния состава шихт на свойства полученной керамики.

Согласно принципам получения огнеупоров, макроструктура материала характеризуется твёрдой частью и порами. Твёрдая часть является полифракционной с сочетанием нескольких фракций со значительным отличием по размерам зерен. Крупные зёрна называют заполнителем, а более мелкие – связкой. Такой подход позволяет получить фрагментированную структуру материала, обеспечивающую необходимую термостойкость и прочность [1].

В данной работе в роли заполнителя применялся нитрид кремния различной дисперсности, а в роли керамической связки нитрид алюминия. Для интенсификации процесса спекания вводили оксид иттрия. Составы шихт приведены в таблице 1.

Образцы получали методом полусухого прессования при удельном давлении прессования 200 МПа. Спрессованные образцы спекали при температурах 1800 и 1880 °С с выдержками в 2, 4 и 6 часов.

После спекания исследовали полученные образцы. Определяли, кажущуюся плотность, относительную плотность, усадку и предел прочности на сжатие. Для сравнения образцов воспользовались широко применяемым коэффициентом конструктивного качества

По результатам рассчёта коэффициента конструктивного качества, составы с мелкодисперным заполнителем показали лучшие результаты. Скорее всего это связано с прочностью самих частиц заполнителя и непосредственно с их размерами, так как для спекания частиц большого размера было недостаточно расплава для их припекания друг к другу.

С увеличением температуры спекания наблюдалось снижение коэффициента конструктивного качества. Считаем, что это связано с появлением нитевидых кристаллов микронных и субмикронных размеров в структуре материала, на синтез которых расходутся расплав интенсифицирующий процессы спекания частиц. Выросшие кристаллы покрывают все пустоты, хаотично переплетаясь друг с другом, наблюдаются чёткие границы между зернами В отличии от образцов, полученных при 1880 °С, образцы, полученые при 1800 °С имеют коэффициент конструктивного качества намного выше. Структура этих образцов состоит из кристаллов имеющих прямой контакт друг с другом, границы между ними практически не видны.

С увеличением количества связки возрастает коэффициент конструктивного качества. Такое поведение вероятно связано с интенсификацией процесса массопереноса при участии жидкой фазы. Увеличение количества связки увеличивает количество расплава, так как спе-

Таблица 1. Данные по соотношению порошков

Шифр состава	Содержание компонентов в мас., %		Шифр состава	Содержание компонентов в мас., %	
	Связка	Заполнитель (мелк.)		Связка	Заполнитель (мелк.)
A	50	50	D	50	50
B	60	40	E	60	40
C	70	30	F	70	30

кающая добавка образует с окисдом алюминия (содержащимся в нитриде алюминия) эвтектический расплав.

На основании полученных результатов можно сделать выводы, что уменьшение колличества связки и увеличение дисперсности заполнителя, а так же увеличение температуры, негативно сказывается на свойствах материала, уменьшая коэффициент конструктивного качества.

Список литературы

1. *Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин.– М.: Интермет Инжиниринг, 2007.– 752с.*

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ СПЛАВА АД31 В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ МАРГАНЕЦ И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИМИ КОНВЕРСИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

М.А. Осипенко, Д.С. Харитонов, И.В. Макарова
Научный руководитель – к.х.н. И.И. Курило

Белорусский государственный технологический университет
Беларусь, ул. Свердлова 13а, marikaosipenko@gmail.com, Kharitonov@belstu.by

Сплавы алюминия имеют широкое применение в авиапромышленности и домашнем хозяйстве, но склонны к питтинговой коррозии вследствие их гетерогенной структуры [1]. Надежной защитой от коррозии алюминия и его сплавов является конверсионное покрытие на основе Cr(VI) [2]. Однако токсичность данного соединения привела к запрету на его применение. Вследствие этого, ведутся исследования по разработке экологически безопасных составов покрытий с защитными свойствами аналогичными хрому [3]. Целью исследований является сравнение коррозионной стойкости конверсионных марганец- и молибденсодержащих покрытий на сплаве алюминия АД31 в камере соляного тумана.

Сплав алюминия АД31 толщиной 1 мм и диаметром 40 мм был исследован в камере соляного тумана ASCOTT (Великобритания). Образцы перед исследованием были механически зачищены наждачной бумагой, обезжирены и промыты дистиллированной водой, согласно ГОСТ ASTM B117. Покрытие осаждали при выдерживании в растворах (табл. 1) в течение 5 минут и 1 часа. Каждое испытание в камере соляного тумана в 5 % растворе NaCl продолжалось 42 часа, при этом образцы вынимали каждые 7 часов и фотографировали цифровой камерой Nikon D60.

Фотографии конверсионных марганец- и молибденсодержащих покрытий на сплаве АД31 представлены на рис. 1. При выдерживании в исследуемых растворах на поверхности алюминиевого сплава формируется покрытие от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. В растворе №3 полимолибдат аммония взаимодействует с восстановителем (алюминием) с образованием молибденовой сини (смеси оксидов переменного состава с промежуточной степенью окисления от +5 до +6).

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 2H_3PO_4 + 2Al + xH_2O \rightarrow$$

Таблица 1. Составы растворов для получения конверсионных покрытий

Состав, г/дм^3	1	2	3	4	5	6
$KMnO_4$	–	–	–	0,24	0,474	0,24
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$	9	3,7	0,3	1,85	–	1,85
NaF	–	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$K_3[Fe(CN)_6]$	–	0,987	0,987	0,987	0,987	–
H_3PO_4	40	–	–	–	–	40

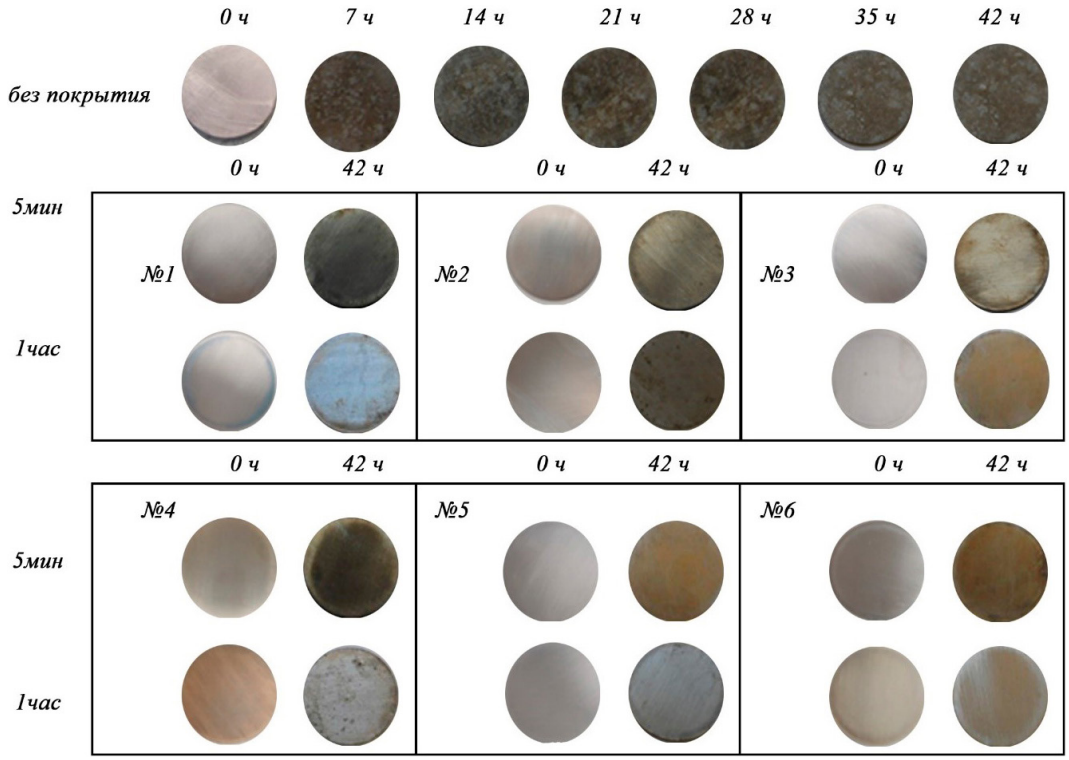


Рис. 1. *Фотографии конверсионных марганец- и молибденсодержащих покрытий на сплаве АД31*

$$\rightarrow 7MoO_3 \cdot xH_2O + Al_2O_3 + 2(NH_4)_3PO_4$$

Вследствие этого края образца окрашены в синий цвет. При большой площади образца в растворе №6 проходит аналогичная реакция восстановления.

Установлено, что сплав АД31 без конверсионного покрытия в хлоридсодержащей среде неустойчив и после 7 часов при испытании в камере соляного тумана тускнеет и покрывается продуктами коррозии.

Выяснено, что наименее устойчивым являются конверсионные покрытия, полученные при выдерживании в течение 1 ч в растворах с высоким содержанием $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (№2 и №4), вероятно вследствие формирования микродефектов в их структуре. При этом выдерживание в течение 5 минут позволяет сформировать устойчивые покрытия, на которых отсутствуют коррозионные разрушения при выдерживании в камере соляного тумана в течение 42 часов, это объясняется сплошностью и однородностью формируемого осадка.

Список литературы

1. *Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Wrzesinska A., Zharskii I.M. // Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 2017.– V.48.– P.646–660.*
2. *Hughes A.E., R.J. Taylor // Surface and Interface Analysis, 1997.– V.25.– P.223–234.*
3. *Li Liangliang, W. Whitman Brandon, A. Munson Catherine, Estrada Rodolfo, A. Matzdorf Craig, M. Swain Greg // Journal of the electrochemical Society, 2016.– V.163.– №13.– P.C718–C728.*

ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ $CoFe_2O_4$ МЕТОДОМ АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.Ю. Павликов, Т.В. Трофимова, Д.В. Карпов, С.В. Сайкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Сайкова

Сибирский Федеральный университет
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, hahanka@yandex.ru

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$ является одним из наиболее востребованных магнитных материалов. Свое применение он находит в электронике, телекоммуникационном и космическом оборудовании, электродвигателях [1].

Основными методами получения $CoFe_2O_4$ являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и метод химического соосаждения.

Для проведения твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига. Недостатком золь-гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от золя к гелю [2].

Получаемые методом химического осаждения порошки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что плохо сказывается на свойствах получаемых продуктов. Использование органических анионитов является одним из путей решения данной проблемы. Анионит в этом случае служит не только источником ионов-осадителей, но также поглощает мешающие ионы [3, 4].

Целью данной работы является поиск оптимальных условий получения наноразмерных порошков $CoFe_2O_4$ методом анионообменного осаждения из раствора смеси солей железа (III) и кобальта (II) с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8, протекающего по реакциям:

$$2R–OH + CoA_2 = 2R–A + Co(OH)_2\downarrow, \quad (1)$$

$$3R–OH + FeA_3 = 3R–A + Fe(OH)_3\downarrow, \quad (2)$$

где: A – анион исходной соли (NO_3^-, Cl^-); R–OH, R–A – анионит в – OH и анионной формах, соответственно.

Поиск оптимальных условий получения наноразмерного $CoFe_2O_4$ проводили с использованием метода математического планирования и обработки результатов эксперимента ДФЭ 2^{7-4}.

По результатам ПЭМ (рис. 1 (а)), частицы синтезированного $CoFe_2O_4$ при 950 °С однородны, имеют размеры порядка 40–90 нм, а согласно данным РФА, представляют собой монофазу феррита кобальта.

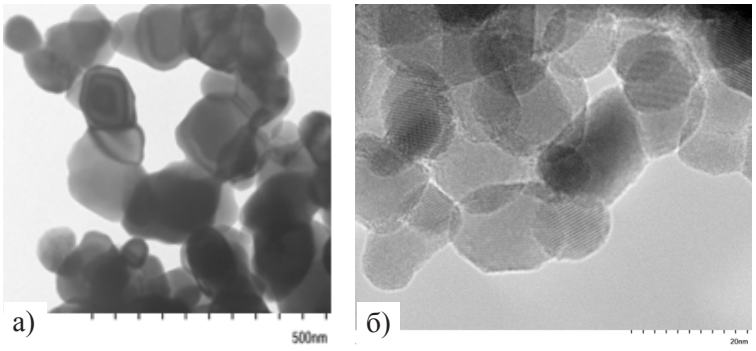


Рис. 1. *Микрофотографии образцов $CoFe_2O_4$*

Получены также частицы феррита кобальта с использованием декстрана при 600 °С. По данным ПЭМ (рис. 1(б)), частицы однородны, имеют размеры порядка 15–20 нм, а согласно данным РФА, представляют собой чистую фазу $CoFe_2O_4$.

Список литературы

1. *Белов К.П., Зайцева М.А. Новые магнитные материалы – феррит гранаты // Успехи физических наук, 1958.– Т.66.– №1.– С.141–144.*
2. *Сайкова С.В., Пантелеева М.В. Определение оптимальных условий синтеза гидроксида кобальта с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме // Журнал прикладной химии, 2002.– Т.75.– №11.– С.1823–1825.*
3. *Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Reactive ion exchange processes of nonferrous metal leaching and dispersion material synthesis // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2016.– №4.– P.575–581.*
4. *Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Anion-Exchange Synthesis of Yttrium-Aluminum Garnet Powreds // Glass and Ceramics, 2016.– №3.– P.107–110.*

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЫ УНОСА ТЭЦ В ТЕХНОЛОГИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

Н.В. Пащенко[1], А.Д. Мусихин[2], Т.А. Мусихина[3]
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.В. Вакалова

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

[2]Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина
Россия, г. Москва

[3]Вятский государственный университет
Россия, г. Киров

В условиях сокращения запасов природного сырья и необходимости утилизации промышленных отходов актуально создание керамических материалов с использованием вторичных ресурсов, включая твердые золосодержащие отходы от сжигания углей ТЭС и ГРЭС[1].

Целью работы явилось комплексное исследование физико-химических технологических свойств золы для использования ее в качестве сырья для изготовления керамических проппантов (гранулированных керамических порошков с диаметром гранул от 1 до 0,2 мм), используемых при добыче нефти и газа методом гидроразрыва пласта.

Микроскопические исследования показали, что анализируемая зола сложена частицами разной формы – это сферические частицы с дефектами на поверхности, спекшиеся конгломераты, слоистые образования (рисунок). Значительную часть золы составляют шаровидные частицы, которые представляют собой микросферы диаметром до 5–10 мкм. Часть зольных микросфер расколота. Поверхность микросфер дефектна, имеются неровности и сколы. Различимы мельчайшие приплавленные частички на поверхности микросфер.

По химическому составу (таблица 1) анализируемая зола представляет собой алюмосиликатное сырье и относится к кислым золам первого подкласса (содержание CaO менее 10%).

Поведение данной золы в обжиге оценивалось как на золе в исходном состоянии, так и измельченной шаровой мельнице до удельной поверхности, равной 1,9 м^2/г (19327 см^2/г) (по воздухопроницаемости слоя).

Определение спекаемости исследуемой золы проводилось методом последовательных обжигов.

Анализ полученных данных по изменению физико-механических свойств исходной золы показал, что зола с исходной дисперсностью (с неразрушенной структурой) при нагревании в температурном интервале 1100–1300 °C не обеспечивает получение спеченных прочных формованных образцов, что обусловлено присутствием в ней полых микросфер, формирующих пористую структуру обожженного керамического материал.

Измельчение золы сопровождается механическим разрушением стеклянных микросфер, переводом стеклофазы в тонкодисперсное состояние, что обеспечивает активное спекание и упрочнение формованных образцов в температурном интервале 1200–1250 °C с обеспечением предела прочности на сжатие до 290–325 МПа. Повышение температуры обжига с 1250 до 1300 °C вызывает пережог образцов, что проявляется в снижении их механической прочности на сжатие с 325 МПа до 46 МПа.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования исследуемой золы уноса для получения алюмосиликатных керамических пропантов. Для разработки составов и технологических параметров получения алюмосиликатных пропантов с прогнозируемой нормируемой прочностью на раздав-ливание до 50–70 МПа (7500–10000 psi) с использованием анализируемой золы необходимо проведение дальнейших исследований. Без применения корректирующих добавок возможно получение алюмосиликатных пропантов с содержанием Al_2O_3 до 35–40%. В случае необ-

Таблица 1. Химический состав исследуемой золы, %

Al_2O_3	SiO_2	CaO	K_2O	MgO	Fe_2O_3	TiO_2
35,10	27,34	2,88	0,56	0,81	8,46	1,03

ходимости повышение суммарного содержания Al_2O_3 возможно за счет введения глиноземистых добавок природного и технического происхождения (бокситовых пород или технического глинозема).

Список литературы

1. *Vakalova T.V., Habas T.A., et.al. Heat-Insulating Ceramics which Have a Nanoporous Structure and are Made with the Use of Ash-Bearing Wastes from Power Plants // Refractories and Industrial Ceramics, 2015.– Vol.55.– №6.– P.505–510.*

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОДОРЕДУЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ШЛАКОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ

С.Е. Перепелицына, И.В. Корчунов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, svetla1997na@mail.ru

Для современного строительства характерно стремление к ресурсо- и энергосбережению при одновременном решении экологических проблем. Этого можно достигнуть, в частности, путем замены части цемента побочным продуктом металлургических производств (шлаком) в качестве вяжущего в цементно-песчаных системах. Такие вяжущие имеют более низкую стоимость, обладают высокой морозостойкостью, значительно меньше выделяют теплоты при твердении (благодаря чему его применяют в массивных бетонных сооружениях), но так же отличаются замедленным нарастанием прочности в начальные сроки твердения [1, 2].

Для сохранения или улучшения эксплуатационных свойств возводимых сооружений на основе шлакосодержащих цементов (ШСЦ) в строительстве активно применяют добавки-пластификаторы. Пластифицирующие добавки – вещества, которые обладают поверхностно-активными свойствами. Увеличивая подвижность смесей, они позволяют облегчить формование изделий, снизить водопотребность смеси при затворении и увеличить конечную прочность.

Целью данной работы является изучение особенностей гидратации ШСЦ в присутствии пластифицирующих добавок и их влияние на физико-механические свойства получаемого цементного камня. Для исследования использовали цемент с добавкой шлака в количестве 15% ЦЕМ II/А-Ш 42,5Н производства ООО «Хай-

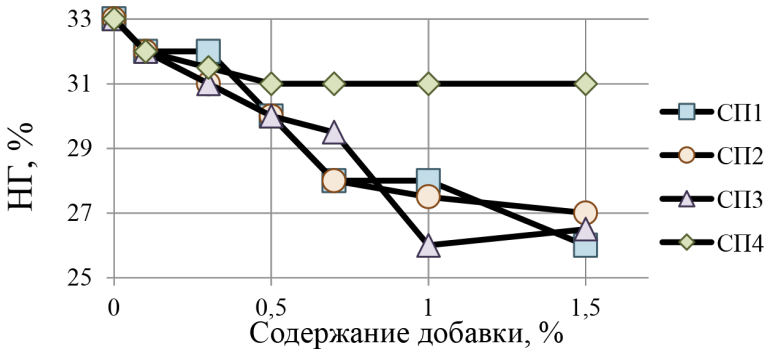


Рис. 1. *Влияние добавок на нормальную густоту цементного теста*

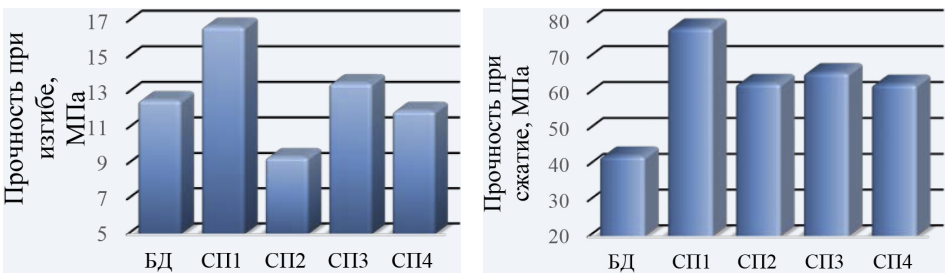


Рис. 2. *Прочностные характеристики цементного камня в возрасте 28 сут. Содержание добавок – 0,7 мас.%*

дельбергЦементРус» В качестве пластифицирующих добавок использовали Master Rheobuild 1000 (СП1), Master Glenium 116 (СП2), Master ACE 430 (СП3), Master Pozzolith MR55 (СП4).

Нормальная густота ШСЦ без добавок составила 33%. При введении пластифицирующих добавок нормальная густота уменьшается в диапазоне изменения концентраций добавок от 0,1–1,5% (рис. 1). С увеличением содержания добавок происходит постепенное снижение водопотребности цементного теста, за исключением составов с добавкой СП4, чья природа позволяет отнести ее к добавкам слабой эффективности.

Снижение количества воды затворения положительно отражалось на прочностных характеристиках образцов. Было испытано большое количество составов с различным содержанием добавок. Полученные результаты позволили выявить оптимальное содержание для каждой изучаемой добавки – 0,7 мас.% (рис. 2). Исследование показало, что наиболее эффективной является добавка СП1.

Проанализировав полученные данные, можно заметить, что правильно подобранная концентрация пластифицирующих добавок обеспечивает нормальную консистенцию цементного теста без потери прочностных качеств. Таким образом, использование предложенных добавок при возведении сооружений на основе шлакосодержащих цементов является экономически и практически обоснованным.

Список литературы

1. *Корчунов И.В., Торшин А.О., Курдюмова С.Е., Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. // Сухие строительные смеси, 2017.– №2.– С.31–35.*
2. *Корчунов И.В., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н. Влияние природы водоредуцирующих добавок на свойства цемента // Успехи в химии и химической технологии, 2017.– Т.XXXI.– №3 (184).– С.52–54.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА НАГРЕВА ШИХТЫ ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Zr–Al ДЛЯ ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.А. Пермикин, М.Д. Юрченко

Научный руководитель – ассистент С.С. Чурсин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aap71@tpu.ru

Задача повышения эффективности ядерных энергетических установок (ЯЭУ) напрямую связана с разработкой новых топливных композитов. Весьма перспективным видом ядерного топлива (ЯТ), с точки зрения теплофизических свойств, является дисперсионное ядерное топливо (ДЯТ). ДЯТ представляет из себя неактивную матрицу, обеспечивающую интенсивный теплоотвод, с диспергированными в неё топливными частицами.

В качестве матрицы предлагается использовать интерметаллидное соединение на основе Zr–Al. Данное соединение обладает высоким коэффициентом теплопроводности, и подходящими нейтронно-физическими параметрами. Однако на сегодняшний день не существует промышленной технологии получения таких соединений.

Перспективной технологией позволяющей получать интерметаллидные соединения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). СВС основан на способности ряда химических элементов и соединений вступать в экзотермические реакции, что обуславливает его экономическую эффективность[1].

В рамках данной работы рассмотрены различные режимы инициации волны горения, с целью определения оптимального режима.

Шихта подготавливалась в стехиометрическом соотношении Zr и Al 4 к 6 соответственно. Затем смесь исходных реагентов прессовалась при давлении 25 МПа в цилиндрические образцы, после чего осуществлялся процесс синтеза в вакууме.

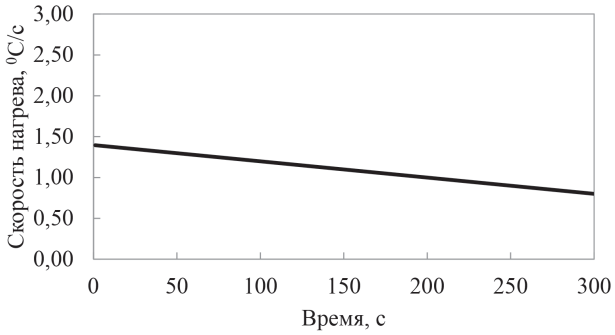


Рис. 1. *Оптимальная скорость нагрева*

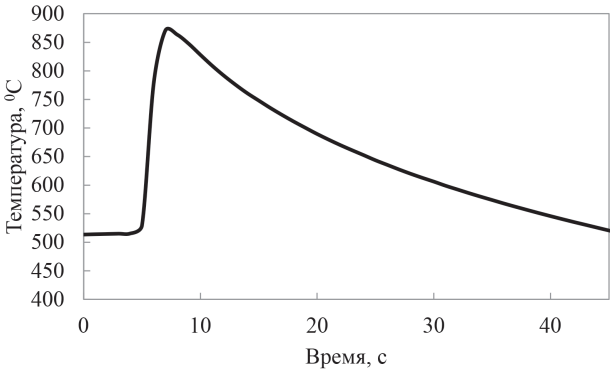


Рис. 2. *Термограмма СВ-синтеза матричного материала на основе Zr–Al*

В результате локального нагревания исходных образцов до температуры порядка 500–600 °С происходила инициация волны горения сопровождаемая ростом температуры до уровня порядка 900 °С. После прохождения волны горения по объему образцов они остывали до температуры окружающей среды. Далее синтезируемые образцы подвергались рентгенофазовому анализу для изучения состава.

Критерием для определения оптимального режима нагрева является минимизация эффекта термомеханического разрушения конечного продукта. Оптимальный режим нагрева шихты и термограмма СВС представлены на рисунках 1 и 2.

В работе рассмотрены различные режимы проведения СВ-синтеза матричного материала на основе системы Zr–Al. Оптимальный режим соответствует плавному нагреву образца до температуры инициации со скорость нагрева не превышающей 1,5 °С/с.

Список литературы

1. *Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв.АН. Сер. хим., 1997.– №1.– С.8–32.*

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Ti–B

С.О. Погорелова, А.Р. Насырбаев
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sop2@tpu.ru

Роль наноструктурных материалов в современном мире очень высока, так как в различных сферах промышленности необходимы материалы с высокими физико-механическими характеристиками. Диборид титана является отличным материалом для создания функциональной керамики и для дальнейшего ее применения в медицине, машиностроении, металлургии [1, 2]. Также TiB_2 не вступает в реакцию с алюминиевой подложкой, поэтому применяется еще как покрытие для улучшения свойств инструментов – повышение твердости, износостойкости, увеличения срока службы инструмента.

В данной статье рассматривается один из возможных способов получения диборида титана – плазмодинамический синтез в гиперскоростной струе плазмы. Целью проведенного ряда экспериментов было выявление зависимости фазового состава продукта от энергии плазменной струи. Необходимо получение фазы диборида титана TiB_2, а не моноборида титана TiB, так как TiB_2 обладает более высокими свойствами и меньшей плотностью по сравнению с TiB. В прошлых работах было показано, что оптимизация процесса синтеза возможна следующими способами:

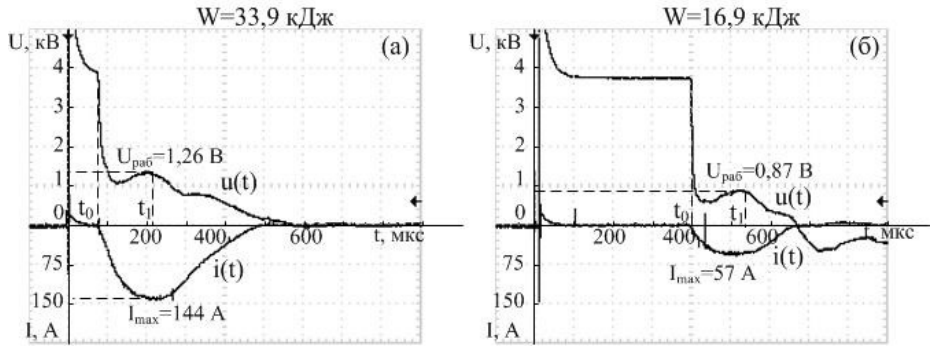


Рис. 1. *Осциллограммы экспериментов при разных значениях подведенной энергии: (а) W = 33,9 кДж, (б) W = 16,9 кДж*

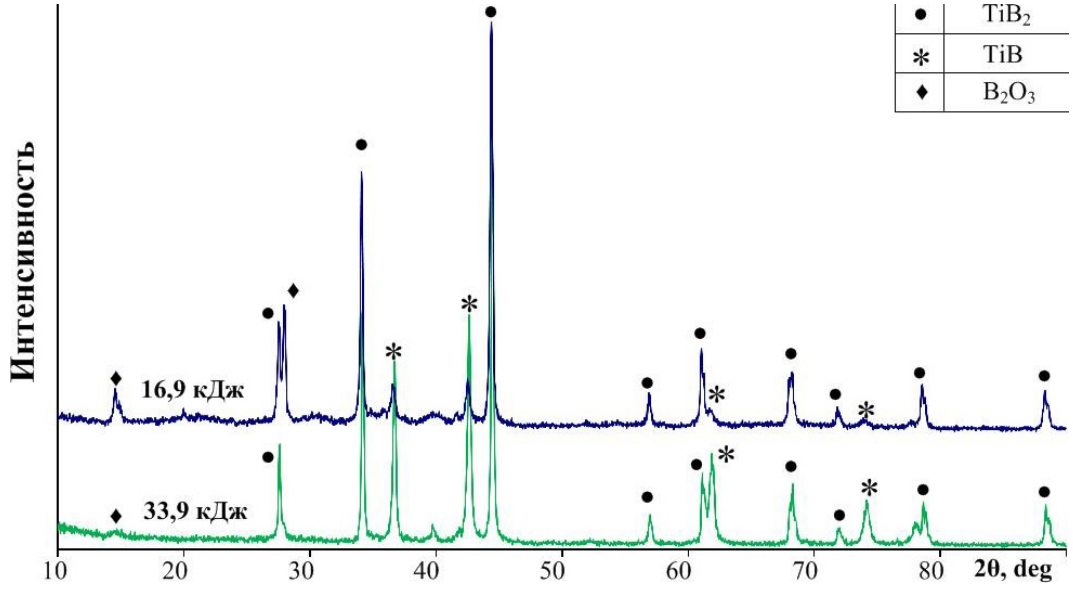


Рис. 2. *Рентгеновские дифрактограммы продуктов, синтезированных при разных значениях подведенной энергии*

1) изменение способа инициирования дугового разряда;

2) изменение соотношения прекурсоров Ti : B.

Полученный продукт был проанализирован методом рентгеновской дифрактометрии, также в процессе экспериментов были сняты осциллограммы рабочего тока и напряжения на электродах. На рисунке 1 приведены типичные осциллограммы экспериментов. В момент времени t_0 начинается работа коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ). При подведенной энергии 33,9 кДж максимальный рабочий ток составил 144 А, в то время как при энергии 16,9 кДж – 57 А. Рабочее напряжение на электродах также снизилось со значения 1,26 В до 0,87 В.

Рентгеновские дифрактограммы продукта приведены на рисунке 2. На дифрактограмме обозначены идентифицированные максимумы интенсивности. Было выяснено, что в составе продукта присутствуют такие фазы, как TiB_2, TiB и B_2O_3. Ожидаемая фаза TiB_2 является доминирующей, и ее содержание изменяется при уменьшении энергии плазменной струи (с 93 % до 87 %). Таким образом, при подведении меньшей энергии образуется большее количество моноборида титана. Эта тенденция объясняется влиянием подведенной энергии на скорость плазменной струи, определяющей уровень pT-параметров в головном скачке уплотнения плазменной струи, величина которых главным образом определяет фазовый состав.

В настоящей работе осуществлен плазмодинамический синтез диборида титана и оценено влияние энергии плазменной струи на фазовый состав продукта. Установлено, что при больших энергетических параметрах, возможно достигнуть большего выхода фазы диборида титана.

Список литературы

1. *Munro R.G. Material properties of titanium diboride // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2000.– V.105.– №5.– P.709.*
2. *Darabara M., Papadimitriou G.D., Bourithis L. Production of Fe–B–TiB_2 metal matrix composites on steel surface // Surface and Coatings Technology, 2006.– V.201.– №6.– P.3518–3523.*

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ CeO_2–ZrO_2–Me_2O_3, ГДЕ Me – Sm, Bi, Gd, Nd, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Е.С. Подъельникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ю. Либерман

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, podjelnikova@mail.ru

Предотвращение попадания в атмосферу монооксида углерода, содержащегося в выхлопных газах автотранспорта, в настоящее время является одной из наиболее актуальных проблем. Эффективным способом решения проблемы является каталитическая очистка [1–2].

Основу исследований составляли твердые растворы CeO_2–ZrO_2–Me_2O_3, где Me – Gd, Nd, Sm, Pr, Bi.

Синтез катализаторов проводили методом соосаждения малорастворимых соединений вышеуказанных металлов. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Полученный осадок промывали и отфильтровывали от маточного раствора, после отправляли в сушильный шкаф на сушку при 100 °C в течение 20 часов, далее подвергали прокаливанию в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 600 °C. Мольные соотношения синтезированных материалов составляли $Ce:Zr:Me_1:Me_2 = 1 4:2:1:1$; $Ce:Zr:Gd = 1{,}45:1:1{,}1$.

Данные об удельной поверхности и размерах пор были получены из изотерм адсорбции (анализатор NOVA 4200e фирмы Quantachrome). Измерения показали, что введение в систему Ce–Zr редкоземельных элементов способствует росту значений удельной поверхности. Полученные изотермы адсорбции и снимки сканирующей электронной микроскопии показали, что катализаторы обладаю мезопористой структурой.

По данным рентгенофазового анализа образцов можно заключить, что для исследованных образцов характерна кубическая решетка диоксида церия типа флюорита (Fm3m), на основе которой образуется твердый раствор.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной

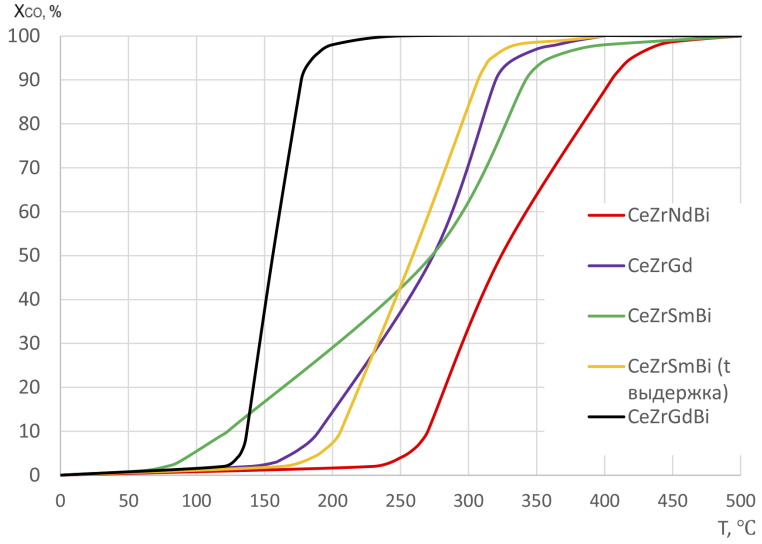


Рис. 1. *Зависимость степени превращения от температуры в реакции окисления CO*

микроскопии (ПЭМ). По результатам установили, что частицы образцов были неправильной формы, близкой к сферической. Средний размер отдельных частиц составляет около 40 нм и мелких слипшихся частиц 5–15 нм.

На сравнительном графике зависимости степени превращения CO в реакции окисления (рис. 1) видно, что допирование ионом Bi^{3+} катализатора $Ce_{0,7}Zr_{0,2}Gd_{0,1}$ приводит к увеличению каталитической активности, что связано с образованием анионных вакансий и повышением кислородонакопительной емкости. Наибольшей активностью обладает образец $Ce_{0,7}Zr_{0,1}Gd_{0,05}Bi_{0,05}$, наименьшую активность проявляет образец $Ce_{0,7}Zr_{0,1}Nd_{0,05}Bi_{0,05}$.

На основании проведенной работы можно сделать вывод о целесообразности допирования твердых растворов Ce–Zr ионами редкоземельных металлов для повышения каталитической активности систем.

Список литературы

1. *Matthew J. Pollard, B. André Weinstock, Thomas E. Bitterwolf, Peter R. Griffiths, A. Piers Newbery, John B. Paine III // Journal of catalysis, 2008.– №254.– P.218–225.*
2. *Trovarelli A. Catal. Catalysis by ceria and related materials.– London: Imperial College Press, 2002.– V.2.– 528p.*

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Mo–Cu ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Ивашутенко

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

В последнее время композиты по основе Mo–Cu активно применяются в качестве уплотнительных материалов, электрических контактов, радиаторов и т.д. [1] ввиду отличных физических свойств таких как высокая теплопроводность и электропроводность, низкий коэффициент теплового расширения, малый вес, хороший высокотемпературный режим [2]. Чаще всего композиты Mo–Cu изготавливаются путём инфильтрации Cu в скелете Mo или жидкофазного спекания порошковых смесей Mo–Cu. Поскольку система Mo–Cu проявляет взаимную несовместимость и низкий уровень растворимости, прессованные порошки Mo–Cu демонстрируют очень слабую спекаемость даже при достижении температуры, свыше температуры плавления чистой меди. Взаимная спекаемость порошков Mo–Cu может быть увеличена за счёт добавления небольшого количества металлов, таких как Co, Ni или Fe. Однако такие добавки оказывают отрицательное влияние на электрические и тепловые свойства сплавов Mo–Cu. В работе предлагается получение металлических композитов Mo-Cu посредством спекания порошков в установке искрового плазменного спекания (SPS). Метод является экологически чистым, позволяет сохранить мелкозернистую структуру, что благоприятно сказывается на свойствах конечного продукта. Также к достоинствам можно отнести малую продолжительность спекания и равномерное спекание разнородных и однородных материалов.

В работе [3] было отмечено про изготовление 6 объёмных образцов методом SPS. Порошки молибдена и меди в соотношении 70 к 30 соответственно предварительно смешивались в WC мельнице, а затем спекались при следующих параметрах: давление поддерживалось на уровне 60 МПа, время выдержки составляло 10 минут, окружающая среда − вакуум. Температура спекания изменялась в диапазоне от 1000 °C до 1100 °C шагом в 20 °C. Полученные образцы были исследованы на фазовый состав, микроструктуру, а также определена величина твёрдости по Виккерсу. По результатам было определено, что оптимальной температурой спекания является 1060 °C.

Для тех же композитов были проведены дополнительные исследования по теплопроводности. Нагрев проходил в диапазоне от 100 до 500 °C, также были сняты характеристики при комнатной температуре. Выяснилось, что худшую теплопроводность имеют образцы, полученные при $t_{спек} = 1080$ °C и $t_{спек} = 1100$ °C ввиду

уменьшения объема меди в процессе спекания. Наилучшей теплопроводностью обладает образец с температурой спекания 1040 °С, максимальное значение которого достигает 151,45 Вт/(м•К) (при комнатной температуре). Образец, полученный при 1060 °С, имеет несколько сниженную теплопроводность – это может свидетельствовать о том, что произошла частичная потеря меди за время протекания процесса. Возможно, это произошло ввиду того, что медь была получена плазмодинамическим методом, и в порошке присутствовали примеси, которые, в свою очередь, отрицательно повлияли на температуру плавления меди.

Также полученные образцы были исследованы на электропроводность. Результаты анализа электропроводности показали, что поначалу электропроводность возрастает, но после достижения 1040 °С, где имеет максимальное значение (1,7 МСм/м), данная характеристика резко падает, преимущественно для образцов, полученных при 1080 °С и 1100 °С. Причиной этого является то, что по своей природе медь имеет гораздо более высокую электропроводность, нежели молибден. При достижении слишком больших температур медь вытекла из образцов, что привлекло за собой появление огромного количества пор.

В работе представлены результаты, свидетельствующие о получении металлических композиционных материалов на основе порошков Mo–Cu методом искрового плазменного спекания. Образцы были дополнительно исследованы на теплопроводность и электропроводность. Наилучшие показатели были достигнуты для композита, спечённого при 1040 °С. Т.к. показатели теплопроводности и электропроводности более важные, нежели твёрдость, для различных электрических контактов и т.п., отсюда делаем вывод, что данная температура является наиболее оптимальной для получения композитов Mo–Cu.

Список литературы

1. *Rosalie J.M. et. al. // Journal of Materials Science, 2017.– Vol.52.– №16.– P.9872–9883.*
2. *Wang D. et. al. // Journal of Alloys and Compounds, 2013.– Vol.555.– P.6–9.*
3. *Ю.Л. Шаненкова, Ю.Н. Половинкина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, г. Томск, 29 мая − 1 июня 2017 г.– С.116–117.*

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАНАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗВЕСТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.Д. Пыкина, С.О. Казанцев, И.В. Мартемьянова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Известно, что при использовании подземной воды в хозяйственных и питьевых целях её предварительно необходимо очистить от содержащихся в ней примесей. Самыми серьёзными и распространёнными загрязнителями в подземной воде являются железо, и марганец которые находятся в растворённом состоянии. [1]. Самым распространённым способом по их удалению из подземной воды является использование каталитических материалов.

Является актуальной работа по сравни-

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор у каталитических материалов

Образец	Удельная поверхность, $м^2/г$	Удельный объём пор, $см^3/г$
МС	11,5	0,005
МФО-47	4,4	0,002
Birm	3,4	0,001
ОДМ-2Ф	28,6	0,013

тельному исследованию известных каталитических материалов и их способности по обезжелезиванию и деманганации воды. Исследовались следующие материалы: Birm, МФО-47, МС, ОДМ-2Ф. Определялись величина удельной поверхности и удельный объём пор у исследуемых образцов каталитических материалов. Осуществляли статический процесс извлечения из модельных растворов ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и Mn^{2+}. Модельный раствор содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} готовился на бидистиллированной воде с использованием железа(II) сернокислого 7-водного (ХЧ), с концентрацией 15,31 мг/дм^3. Раствор с содержанием ионов Mn^{2+} готовился при использовании марганца(II) сернокислого 5-водного (ЧДА), с концентрацией 5,68 мг/дм^3.

Из таблицы видно, что самые высокие показатели у материала ОДМ-2Ф, а наиболее низкие значения у Birm и МФО-47.

На рисунке 1 представлены характеристики исследуемых образцов при извлечении из модельного раствора ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Из графика 1 видно, что самые лучшие свойства показывает материал Birm и затем МС.

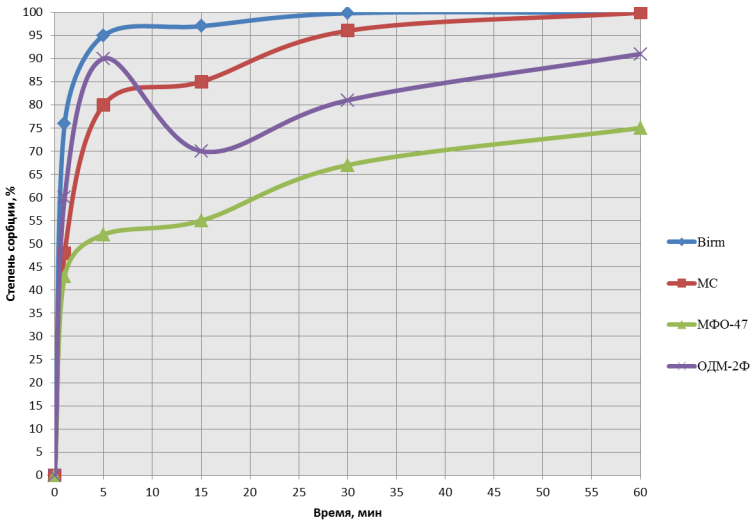


Рис. 1. *Извлечение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} из раствора*

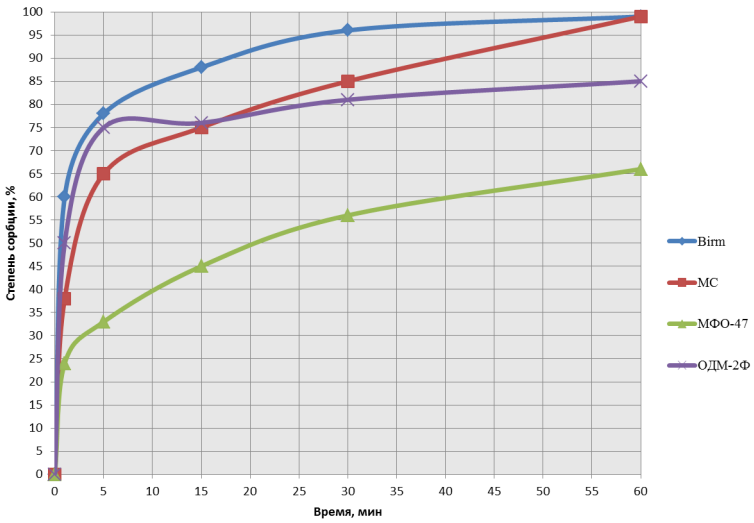


Рис. 2. *Извлечение из модельного раствора ионов Mn^{2+}*

Из рисунка 2 видно, что лучшие свойства у Birm. При малом времени контакта у материала ОДМ-2Ф выше, чем у материала МС. При длительном времени процесса у материала МС свойства становятся лучше и доходят до показателей материала Birm.

Список литературы

1. *Тягунова Г.В., Экология: учебник / под редакцией Ярошенко Ю.Г.– М.: Интермет Инжиниринг, 2000.– 300с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ СПЛАВА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

Д.В. Пьянков, А.А. Калашникова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Медведева; к.х.н., доцент М.Д. Плотникова

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, info@psu.ru

В данной работе представлены результаты механических испытаний кристаллического и аморфно-кристаллического $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава после электролитического насыщения водородом.

Ранее фазовые и структурные превращения $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплавов изучали в сернокислых электролитах без и в присутствии стимуляторов наводороживания [1]. В данных условиях, вследствие фазовых превращений, наблюдалось значительное ухудшение механических свойств материалов. Поэтому в настоящей работе электролитическое насыщение водородом проводили в щелочных электролитах методом катодной поляризации при плотности тока 0,01 А/см^2 в термостатируемой электролитической ячейке в течение трех часов. Состав электролита был следующим: 1) 1 М раствор KOH, 2) 6 М раствор KOH, 3) 1 М раствор KOH + 0,005 М раствор $(NH_2)_2CS$.

Для механических испытаний (растяжения) использовали образцы кристаллического и аморфно-кристаллического сплавов (полученных одновалковым струйным методом с различной скоростью охлаждения [2]) с размерами: 10×1,4×0,04 мм.

Растяжение $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сплава кристаллической и аморфно-кристаллической структуры проводили на испытательной универсальной машине ИР 5081-1.0 фирмы «Импульс» с универсальным электронным динамометром АЦДУ-1И-1 (1 кН) и зажимами, предотвращающими проскальзывание образцов при растяжении.

В ходе деформационных испытаний установлено, что в исходном состоянии сплавы с кристаллической структурой имеют низкий условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$ = 30±1,5 МПа). Дальнейшее нагружение образцов приводит к самоупрочнению сплава и достижению предела прочности материала $\sigma_В$ = 738±15 МПа.

Введение водорода в кристаллический сплав значительно снижает предел прочности ($\sigma_В$ = 115±5 МПа в 1М растворе KOH и $\sigma_В$ = 98±5 в 1 М растворе KOH + 0,005 М растворе $(NH_2)_2CS$) и относительное удлинение до разрушения по сравнению с исходным состоянием сплава. При этом, практически не изменяется значение условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$ = 25±0,9 МПа в 1 М растворе KOH и $\sigma_{0,2}$ = 23±1 в 1 М растворе KOH + 0,005 М растворе $(NH_2)_2CS$).

Растяжение исходных аморфно-кристаллических сплавов приводит к значениям условного предела текучести и предела прочности значительно большим, чем у кристаллического сплава: $\sigma_{0,2}$ = 112±5,7 МПа, $\sigma_В$ = 1300±17 МПа, а деформация до разрушения существенно меньше.

Насыщение аморфно-кристаллического сплава в 1 М растворе KOH приводит также к уменьшению предела прочности ($\sigma_В$ = 937±11 МПа) и условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$ =93±3,3 МПа), по сравнению с исходным сплавом. Следует отметить, что аморфно-кристаллический сплав выдерживает большие значения деформации до разрушения. Добавка стимулятора наводороживания (тиомочевины) в 1 М раствор KOH привела к существенному снижению предела прочности до $\sigma_В$ = 100±5 МПа и условного предела текучести до $\sigma_{0,2}$ = 23±0,8 МПа.

Иначе воздействует на сплавы 6 М раствор KOH. Предел прочности кристаллического ($\sigma_В$ = 182±7 МПа) и аморфно-кристаллического ($\sigma_В$ =160±5 МПа) сплавов ниже, чем у исходных образцов, но заметно больше, чем при насыщении 1 М KOH и 1 М KOH с добавкой тиомочевины. Предел текучести возрастает для обоих образцов и принимает равные значения ($\sigma_{0,2}$ = 32±1 МПа).

Подобное поведение сплавов, вероятно, вызвано изменением фазового состава системы. При наводороживании возможно появление фазы B19` [3], что приводит к искажению кристаллической структуры и упрочнению материала.

Список литературы

1. *Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Шеляков А.В. // Вестник пермского университета, 2005.– Вып.1.– С.21–26.*
2. *Skryabina N.Y., Fruchart D., Cagnonb L., Shelyakov A.V. // Journal of Alloys and Compounds, 2009.– V.480.– P.91–93.*
3. *Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Шеляков А.В. // Вестник пермского университета. Физика, 2008.– Вып.1.– С.62–67.*

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЛИТОВЫХ МИКРОСФЕР В ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРАХ

Е.А. Резвая, С.К. Пандей
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

Известно, что при закреплении обсадной колонны при эксплуатации нефтяной скважины имеются сложности, связанные с проницаемыми пластами и пластами с низким поровым давлением. С целью разобщения пластов в колонну закачивают тампонажный раствор, который вытесняет находящийся в ней буровой раствор и продавливает в затрубное пространство на определенную высоту. Вопросы составов тампонажных растворов, которые являются комбинацией различных материалов и должны отвечать целому ряду необходимых требований по качеству, физическим и химическим свойствам, являются актуальными. В частности, для их изготовления используют различные воздухововлекающие добавки [1, 2].

В данной работе в качестве облегчающей добавки использованы перлитовые микросферы, с насыпной плотностью 100 кг/м^3, для приготовления тампонажного раствора использован цемент марки ПЦТ-100. Данный вид микросфер получают из природного сырья без проведения такой дополнительной высоко энергозатратной стадии, как стекловарение, как в случае получения стеклянных микросфер. Это указывает на преимущество перлитовых микросфер перед стеклянными.

Цель работы – установить состав облегченного тампонажного раствора с применением полых микросфер, полученных из перлита, отвечающий требованиям ГОСТа 1581-96 «Портландцементы тампонажные. Тампонажные портландцементы на основе портландцементного клинкера, предназначенные для цементирования нефтяных, газовых и других скважин».

В результате исследования разработан рецепт тампонажного раствора с перлитовыми микросферами и определены его основные характеристики при различном водоцементном соотношении (В/Т): плотность, растекаемость, водоотделение, время запустевания, прочность на изгиб.

Необходимо учитывать, что цемент поглощает строго определенное количество воды, примерно 15–20 % от своего веса. Вода, введенная в раствор сверх этого количества, испаряет-

Таблица 1. Характеристики облегченного тампонажного раствора

Измеряемые параметры	Содержание в смеси цемента и микросфер, %							Требования ГОСТ 1581-96
	99/1	98,5/1,5	98/2	99/1	98,5/1,5	98/2	97/3	
	В/Т							
	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	
Плотность, г/см^3	1,73	1,63	1,61	1,49	1,44	1,41	1,40	1,40–1,50
Растекаемость, мм	220,0	197,5	180,0	250,0	250,0	250,0	250,0	Не менее 180,0
Водоотделение, мл	0,00	0,00	0,00	7,25	7,75	8,25	3,15	Не более 7,50
Время загустевания, мин	85	15	20	155	175	160	152	Не менее 90
Прочность, МПа	3,65	3,90	4,26	3,53	2,91	2,36	1,93	Не менее 1,00

ся и образует в цементном камне поры и снижает прочность, но уменьшает плотность раствора [3]. По полученным результатам (табл. 1) установлено, что с увеличением В/Т соотношения параметры тампонажного раствора изменяются в широком диапазоне. При В/Т равном 0,5 раствор не соответствует стандартам ГОСТа 1581-96 по таким показателям, как плотность, водоотделение, время загустевания. Поэтому водотвердое соотношение поднято до 0,8. Оптимальными являются составы, состоящие на 99% из цемента и 1% микросфер, 97% из цемента и 3% микросфер. Остальные опробованные составы не отвечают по водоотделению требованиям стандарта. При В/Т равном 0,8 наблюдается нарушение однородности тампонажной смеси и возникновение большого количества свободной воды. По результатам полученных данных отметим, что с увеличением количества микросфер прочностные показатели цементного камня уменьшаются.

В результате исследования установлен состав облегченного тампонажного раствора с использованием перлитовых микросфер, соответствующий по всем параметрам требованиям ГОСТа 1581-96 «Портландцементы тампонажные». Показано, что полые микросферы из перлита являются эффективной облегчающей добавкой для тампонажного раствора и позволяют уменьшить его плотность до 1,49 г/см^3.

Список литературы

1. *Perfilov V.A., Oreshkin D.V., Semenov V.S. // Procedia Engineering, 2016.– Vol.150.– P.1479–1484.*
2. *Oreshkin D.V., Belyev K.V., Semenov V.S., Kretova U.E. // Industrial and Civil Engineering, 2010.– Vol.9.– P.50–51.*
3. *Русинов Д.Ю. // Проблемы научно-технического прогресса в бурении скважин, 2014.– С.302–312.*

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО СМЕЩЕНИЯ ОТ СТАЦИОНАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОКРЫТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

И.А. Рогова
Научные руководители – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин; к.т.н., доцент О.И. Налесник

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

Процесс химического никелирования известен с начала XX века за счет способности выравнивать поверхность металлов и защищать их от коррозии. Помимо этого, никель-фосфорные покрытие обладает высокой гидростойкостью, износостойкостью. Данные свойства никелевое покрытие приобретает за счет включения фосфора в металлический никель. Соответственно при катодном воздействии на процесс образования никель-фосфорного покрытия возможны изменения в свойствах поверхности, в данном случае на шероховатость.

Целью данной работы является изучение шероховатости алюминиевых образцов с никель-фосфорным покрытием, полученных в кислом стандартном растворе химического никелирования при наложении катодного потенциала.

Подготовка и осуществление процесса проводилось согласно изложенной методике [1]. Полученные покрытия были исследованы на трехмерном бесконтактном профилометре (Micro Measure 3D Station) с шагом измерения 0,1 мкм. В таблице 1 представлены результаты измерений.

Согласно таблице 1, в результате химического никелирование происходит снижение шероховатости поверхности подложки на 0,05 мкм, что соответствует утверждению об выравнивающих свойствах химического никелирования [2].

При катодном смещении образца на 0,01 В от стационарного потенциала –0,48 В процесса химического никелирования происходит увеличение шероховатости поверхности в 2 раза, что говорит об изменение качественного и количественного состава покрытия.

С увеличением катодного воздействия до

Таблица 1. Зависимость шероховатости от смещения потенциала поверхности

№ образца	Примечание	Шероховатость Ra, мкм
1	исходный образец	0,545
2	химический никель $E_{кат}$ = 0,00 В	0,493
3	катодное смещение $E_{кат}$ = 0,01 В	0,851
4	0,03 В	0,671
5	0,05 В	0,665
6	0,08 В	0,622
6	0,10 В	0,373
8	0,15 В	0,217
9	0,20 В	0,335
10	0,25 В	0,242

–0,08 В шероховатость поверхности снижается незначительно, но при смещение – 0,10 В происходит снижение шероховатости в 2 раза. Данные изменение можно объяснить тем, что при таком смещении доля электрохимически осажденного никеля превышает долю химического никеля.

Известно, что химический никель имеет мелкокристаллическую структуру α-никеля, в которой атомы никеля и фосфора распределены равномерно [3].

Высказано предположение, что при малых катодных поляризациях электрохимическое осаждение идет преимущественно на атомах никеля, что увеличивает шероховатость. С увеличением катодной поляризации линейная кристаллизация никеля стремиться к захвату всей поверхности.

Список литературы

1. *Алексенко И.А. Химическое никелирование пластин из алюминия с применением электростимуляции поверхности // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г..– г. Томск, 2016.– С.36–37.*
2. *Петухов И.В. и др. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni–P покрытий // Вестник Пермского университета. Серия: Химия, 2011.– №3.– С.47–56.*
3. *Моисеев В.И. Методика определения атомной структуры осадков химически восстановленного никеля // Известия Академии наук СССР. Серия физическая, 1962.– Т.XXVI.– №3.– С.378–383.*

ПОДБОР СОСТАВА ДЛЯ БЕЗВИСМУТОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

О.И. Родимов, М.М. Киселев, Е.С. Сетракова

Научные руководители – к.т.н., доцент М.А. Вартанян

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, olegrodimov468@gmail.com

Поликристаллические материалы на основе оксида цинка нашли широкое применение в качестве варисторов, благодаря высокой нелинейной вольт-амперной характеристики (ВАХ).

Нелинейность оксида цинка обеспечивается за счет введения добавок оксидов металлов, которые создают потенциальный барьер на границе зерен. Как правило, в коммерческих выпускаемых варисторах содержатся токсичные оксиды, такие как оксиды Bi и Sb. Современные требования экологии, предъявляемые к производству подразумевают замену токсичных оксидов, на менее токсичные.

Оксидноцинковые варисторы получают

жидкофазным спеканием [1]. Присутствие жидкой фазы при получении варисторных материалов на основе ZnO необходимо для равномерного распределения легирующих добавок на границах его зерен. В коммерческих варисторах на основе оксида цинка, как правило, в роли добавок, образующих жидкую фазу, применяют оксиды Bi и Sb. Заменой оксидов Bi и Sb может послужить V_2O_5.

Оксид ванадия (V) имеет температуру плавления около 670 °C. При образовании расплава оксид ванадия растворяет в себе легирующие добавки, обеспечивает их перенос к границе зерен оксида цинка, а так же способствует спеканию за счет частичного растворения зерен оксида цинка с последующей кристаллизацией в виде различных ванадатов цинка.

Для улучшения варисторных свойств керамики на основе оксида цинка необходимо подбирать добавки, обеспечивающие электрофизические свойства. В качестве одной из таких добавок может выступать марганец, имеющий различную валентность. В работе [2] показано, что для обеспечения варисторных свойств значительную роль играют ионы кислорода, которые располагаются на границе зерен ZnO.

С точки зрения выбора оксида, обеспечивающего электрофизические свойства варисторов, целесообразно использовать оксид марганца (IV) ввиду того, что для получения высоких электрофизических свойств оксидноцинковых варисторов необходимо наибольшее отношение кислорода к металлу. Предполагается, что MnO_2 будет растворятся в решетке ZnO. Однако с энергетической точки зрения, оксиду цинка легче растворить в своей решетке изовалентный оксид марганца (II) по уравнению реакции образования твердого раствора (1):

$$x(Mn_{Zn}^{X} + O_{O}^{X}) + (1-x)ZnO \rightarrow Zn_{1-x}Mn_{X}O \qquad (1)$$

Вероятней всего при растворении оксида марганца (IV) в кристаллической решетки оксида цинка будет стабилизироваться оксид цинка (II), образуя твердый раствор по вышеуказанной реакции, а лишний кислород, который будет отщепляться от оксида марганца (IV) согласно реакции (2):

$$MnO_2 \rightarrow MnO + 1/2O_2 \qquad (2)$$

будет адсорбироваться на поверхности зерен оксида цинка, тем самым улучшая ВАХ керамики.

Таким образом, при получении безвисмутовой керамики на основе оксида цинка в качестве добавки, образующей жидкую фазу, необходимую для равномерного распределения добавок, целесообразно использовать оксид ванадия (V). В качестве добавки, отвечающей за электрофизические свойства варисторов предполагается использовать оксид марганца (IV), что, тем не менее требует контроля газовой среды при обжиге материала.

Список литературы

1. *D.R. Clarke. Varistor ceramics // J.Am. Ceram. Soc., 1999.– V.82.– №3.– P.485–502.*
2. *Валеев Х.С., Квасков В.В. Нелинейные металлооксидные полупроводники.– М.: Энергоиздат, 1983.– 160с.*

ПОЛУЧЕНИЕ SiC-КОМПОЗИТА СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОКСАНОВОГО ОЛИГОМЕРА, АРМИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.А. Рюмина[1,2], Н.С. Кривцова[1], Г.И. Щербакова[1], П.П. Файков[2]
Научные руководители – д.х.н., ведущий научный сотрудник Г.И. Щербакова; к.т.н., доцент П.П. Файков

[1]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений 105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов 38, info@eos.su

[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, rector@muctr.ru

Керамические композиционные материалы (ККМ) на основе карбида кремния прочные, износостойкие, термо- (до 2000 °С) и химически устойчивые. Такие материалы находят применение в аэрокосмической технике, двигателестроение, в изготовлении легкой брони и т.д.

Для получения более плотного ККМ вводится спекающая добавка, образующая жидкую фазу при спекании. Углеродные нанотрубкии (УНТ) применяются, как армирующий компонент в композиционном материале.

Целью работы является изучение влияния спекающей добавки на основе элементоксанового олигомера и многослойных углеродных нанотрубок на механические свойства композиционного материала на основе карбида кремния.

В качестве спекающей добавки был использован термообработанный органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксановый олигомер, синтезированный в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» [1].

Синтезированный органомагнийоксанитттрийоксаналюмоксан имел определенное мольное соотношение Al : Mg и Al : Y, поэтому его пиролиз при температуре 750 °С приводил к образованию оксидного порошка тройного эвтектического состава $xAl_2O_{3-y}Y_2O_{3-z}MgO$ MgO (3,66 мас. %) + Y_2O_3 (24,70 мас. %) + Al_2O_3 (71,64 мас. %) с температурой плавления 1775 °С, который по данным [2] является лучшим составом для спекающих добавок в карбидокремниевой керамике.

Олигомер и спекающая добавка были исследованы физико-химическими методами: ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{27}Al, ИК-спектроскопия, СЭМ, ТГА, РФА и элементный анализ.

Из карбида кремния марки f1000, МУНТ фирмы Bayer и спекающей добавки (AlYMg) были получены пресс-порошки, которые спекались методом искрового плазменного спекания на установке HP D 25 при температуре около 2200 °С. Образцы после спекания были исследованы на механические свойства. Результаты представлены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что образцы с добавлением МУНТ и спекающей добавки AlYMg обладают более высокими показателями K1C и σ. При сравнении образцов №2 и №6 можно сделать вывод, что добавление в ККМ даже небольшого количества (0,5 %) спекающей добавки на основе элементоксанового олигомера приводит к значительным увеличениям механических характеристик композита: K1C увеличился практически в 1,5 раза и σ в 2,4 раза.

Работа проведена при поддержке РФФИ проект 17-03-00331 А.

Таблица 1. Средние значения механических свойств образцов

№	Материал	Нагрузка, г	Микротвердость, ГПа	Коэффициент трещиностойкости, МПа/м^2	Предел прочности, МПа
1	SiC [3]	300	32,8	3,77	180
2	SiC + 10 % CNT	300	23,7	4,26	137
3	SiC + 0,5 % AlYMg	300	30,3	4,84	221
4	SiC + 1 % CNT + 0,5 % AlYMg	300	35,4	5,12	185
5	SiC + 6 % CNT + 0,5 % AlYMg	300	33,8	5,75	288
6	SiC + 10 % CNT + 0,5 % AlYMg	300	31,9	6,24	327

Список литературы

1. *Щербакова Г.И., Н.С. Кривцова, Кутинова Н.Б., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Стороженко П.А. Заявка на выдачу патента РФ № 2017104275 / Способ получения органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе/ положительное решение от 17.01.2018.*
2. *Кожевников О.А., Вихман С.В., Орданьян С.С., Чупов В.Д. Пат. № 2455262 / Растворный способ получения карбидкремниевой шихты с оксидным активатором спекания и способ получения керамики на ее основе / от 16.06.2010 г*
3. *Zharikov E.V., Kapustin V.V., Faikov P.P., Popova N.A., Barmin A.A., Ivanov A.V., Rizakhanov R.N. // Materials Science and Engineering, 2017.– 175.– doi:10.1088/1757-899X/175/1/012065.*

ФОРМИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРНЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕЖИМЕ

А.Е. Рябиков, А.И. Мамаев, А.К. Чубенко, Т.А. Баранова
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Мамаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, aer000093@mail.ru

В современном материаловедении является актуальным вопрос разработки широкополосных радиопоглощающих материалов (РПМ). Наиболее часто применяются РПМ на основе функциональных покрытий, наносимых на защищаемые металлические поверхности различными методами.

Одним из методов поверхностной обработки металлов, с помощью которой можно получить покрытия с уникальными физико-механическими свойствами, является метод микроплазменного оксидирования (МПО). Данный метод предполагает локализацию высоких энергетических потоков на обрабатываемой детали посредством наложения высоких напряжений. Последние исследования показали, что данным методом возможно формировать покрытия, способные поглощать различные диапазоны ЭМВ [1, 2].

Для эксперимента использовали гомогенные электролиты, содержащие магнитоактивные элементы в анионной форме ($K_3[Fe(CN)_6]$), а также содержащие традиционные для такого метода вещества – силикат натрия, тетраборат натрия, фосфат натрия/пирофосфат калия, гидроксиды калия/натрия.

Результаты исследования фазового и элементного состава покрытий говорят о том, что они содержат большое количество железа (до 24 масс. %), которое представлено в виде металлической фазы, сложных оксидов состава Fe_3O_4 и $FeAl_2O_4$. Металлическая фаза и феррит в покрытии находятся в виде кристаллитов сферической формы, размером от 10–100 нм, а сложный оксид Fe (II) равномерно распределен по всему объему. Основу же покрытия составляют соединения, характерные для покрытий, полученных в традиционных электролитах для МПО [3].

Так как магнитоактивные элементы содержатся в анионной форме, при прохождении тока через электролитическую систему происходит перенос диссоциированных в растворе анионных форм к аноду. В дальнейшем происходит цепочка электро- (1), термо- (3, 4, 7) и плазмохимических (5) превращений. Такие реакции возможны благодаря специфике метода МПО – возникновение плазменных разрядов при пробое оксидной пленки с температурой от 2000 до 8000 К и разогреву электролита в прианодной области до 300 °С. Учитывая данные условия, при проведении процесса МПО возможны следующие цепочки превращений:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} - E^0 = +0{,}36В; \quad (1)$$

$$Me^{3+} + 3OH- \rightarrow Me(OH)_3; \quad (2)$$

$$2Me(OH)_3 \rightarrow Me_2O_3 + 3H_2O; \quad (3)$$

$$Me_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Me_{(тв)}; \quad (4)$$

$$Me_2O_3 + MeO \rightarrow MeMe_2O_4; \quad (5)$$

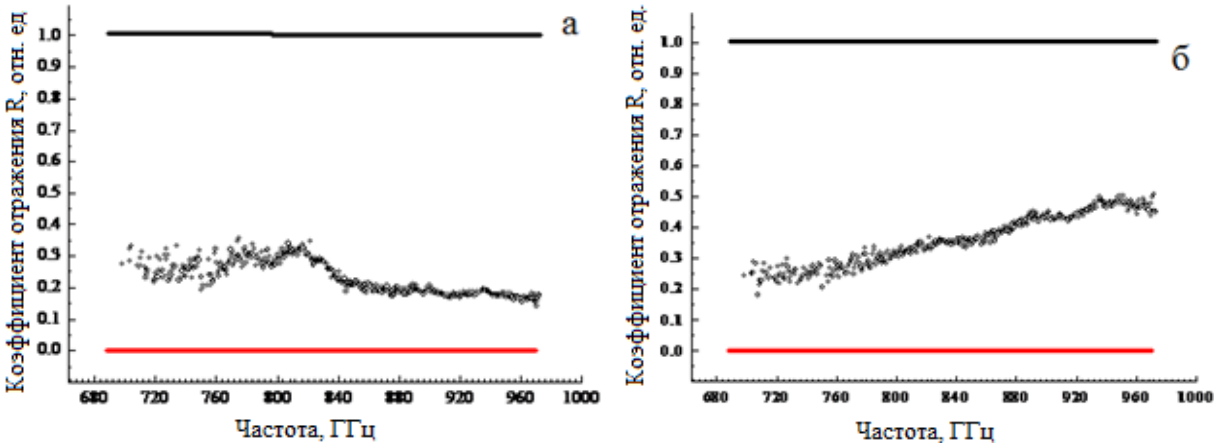


Рис. 1. *Зависимость коэффициента отражения от частоты для покрытия, полученного на сплаве алюминия (а) и титана (б)*

$$Me^{2+} + 2OH^- \rightarrow Me(OH)_2; \quad (6)$$

$$Me(OH)_2 \rightarrow MeO + H_2O. \quad (7)$$

Из результатов испытаний образцов на величину коэффициента отражения в терагерцовом диапазоне (300–900 ГГц) (рисунок 1) видно, что полученные покрытия эффективно отражают излучение данного диапазона, при этом коэффициент отражения изменяется в пределах от 20 до 50 %.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность формирования методом МПО неорганических неметаллических наноструктурных покрытий, обладающих минимальной отражающей способностью в терагерцовом диапазоне частот. За счет специфики метода МПО в покрытии происходит формирование наноразмерных частиц магнитоактивных веществ (металлическое железо и ферриты-шпинели), которые обуславливают поглощение ЭМИ. Подобная разработка может быть использована как эффективный экран, наносимый на металлическую основу и препятствующая отражению выбранного диапазона ЭМИ (300–900 ГГц), что перспективно, например, для решения проблемы радиолокационной незаметности объектов военного назначения.

Список литературы

1. *Патент 2637871 Российская Федерация, МПК C25D 11/02, Способ получения радиопоглощающего покрытия на вентильных металлах и их сплавах и покрытие, полученное данным способом / Мамаев А.И., Чубенко А.К., Суспяев В.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев Анатолий Иванович (RU).– № 2015141241; заявл. 28.09.2015, опубл. 07.12.2017.– Бюлл. №34.– 15с.*
2. *Baranova T.A. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces / T.A. Baranova, A.K. Chubenko, A.E. Ryabikov, A.I. Mamaev, V.A. Mamaeva, E.Yu. Beletskaya // IOP Conference series: materials science and engineering, 2017.– Vol.286.– 012037.– DOI: 10.1088/1757-899X/286/1/012037.*
3. *Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // Защита металлов, 1998.– Т.34.– №5.– С.469–484.*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ AU/MEOX И AU/CUO/MEOX, ГДЕ ME – AL, SN

О.С. Рябова, А.Ф. Семенов
Научный руководитель – к.х.н., доцент, Е.Ю. Либерман

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, olga.ryabova17@gmail.com

Нанесенные золотые катализаторы являются весьма активными в реакциях низкотемпературного окисления. Главными критериями, определяющими эффективность каталитической системы в реакции конверсии CO, являются размер и равномерность распределения наночастиц золота по поверхности носителя, сила взаимодействия активный компонент – носитель и выбор носителя [1]. В данной работе были синтезированы катализаторы следующего состава: Au/Al_2O_3, Au/SnO_2 и $Au/CuO/SnO_2$.

Метод получения катализаторов

SnO_2 был синтезирован из раствора $SnCl_2$ в водно-этанольной среде. Нанесение меди проводили методом пропитки по влагоемкости. Прокаленный носитель пропитывали водным раствором $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в течение 1 часа. Для синтеза образца Au/Al_2O_3 использовался коммерческий Al_2O_3 (марки ос.ч., ООО «Кристалл-Центр»). Нанесение золота проводили из водного раствора $H[AuCl_4]$ методом DP. Процесс проводили в среде NH_4HCO_3 при T = 75 °C в течение 1 ч.

Методы исследования образцов

Изучение дисперсности и структурных особенностей синтезированных катализаторов проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки LEO912 AB OMEGA. Процентное содержание нанесенного золота получали методом масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

(ICP-MS). Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D2 PHASER. С помощью газоанализатора Quantachrome NOVA 1200e были получены изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 и рассчитаны величины удельной поверхности и общего объема пор образцов. Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали проточным методом с помощью газового хроматографа Chrom-5. Состав исходной газовой смеси (об. %): CO – 1,5; O_2 – 10,0; N_2 – остаток, скорость газа (w) = 1 мл/с.

Результаты и обсуждение

При проведении рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы, на которых наблюдаются рефлексы, характерные для SnO_2 и Al_2O_3. Рефлексов, характерных для металлического золота, не обнаружено в связи с малым процентным содержанием золота на поверхности носителя.

Процентное содержание золота, нанесенного на оксидный носитель, составляет ~ 1 масс. %, что было подтверждено методом ICP-MS и соответствует расчетному значению.

Результаты адсорбционного исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных образцов

Наименование образца	$S_{уд}$, $м^2/г$	Общий объем V_Σ, $см^3/г$
1. Au/SnO_2	15	0,087
3. $Au/CuO/SnO_2$	12	0,084
5. Au/Al_2O_3	275	0,452

Наибольшей удельной поверхностью обладает катализатор Au/Al_2O_3, наименьшей – медьсодержащий образец.

Каталитическую активность образцов анализировали с помощью построения графических зависимостей конверсии CO (в %) от температуры. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость конверсии CO (в %) от температуры

Наименование образца	T 50 %-ной конверсии CO, °C	T 100 %-ной конверсии CO, °C
1. Au/SnO_2	76	97
3. $Au/CuO/SnO_2$	124	152
5. Au/Al_2O_3	4	38

Наибольшей каталитической активностью обладает образец Au/Al_2O_3. Высокая каталитическая активность образца связана с развитой пористой структурой оксида алюминия, высокой величиной удельной поверхности и способностью Al_2O_3 стабилизировать наночастицы золота, что подавляет их агрегацию.

Список литературы

1. *Одинцов А.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химической технологии, 2014.– Т.28.– №6.– С.118.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФЛОТАЦИИ УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Н. Салимжанова, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

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

Флотация представляет собой технологический процесс обогащения полезных ископаемых.

Флотация угля основана на различной смачиваемости частиц. Для осуществления процесса в смесь угля с водой добавляют реагенты собиратель и вспениватель, что улучшает смачиваемость частиц и прилипание к поверхности раздела фаз. Благодаря действию реагентов одни из частиц смачиваются водой, поверхность других частиц не смачивается. Под действием реагентов-собирателей частицы, поверхность которых гидрофобная, прилипают к пузырьку воздуха и всплывают на поверхность [1].

В процессе флотации участвуют три фазы, которые составляют вода, воздух и частица, на границе раздела которых и происходят поверхностные явления.

Флотация основана на различных свойствах разделяемых минералов.

Собиратели – это реагенты, которые делают поверхность минерала несмачиваемой, образуя гидрофобную пленку. Таким образом, они увеличивают скорость прилипания частиц к пузырьку, т. е. повышают их флотируемость. К собирателям можно отнести такие органические соединения, как жиры, которые содержат олеиновые кислоты и другие.

Вспениватели – это гетерополярные органические соединения, которые адсорбируясь на границе раздела жидкость–газ и тело–жидкость, тем самым сохраняют поверхность раздела газ–жидкость, препятствуя коалесценции пузырьков, и повышают прочность пены.

Вспениватели добавляют для образования пузырьков воздуха. К вспенивателям относятся фенолы, спирты, крезол и другие [2].

Ведение флотации осуществлялось на флотационной лабораторной машине объемом камеры 3 литра. При проведении испытания содержание твердого 200 г/л.

Перед осуществлением процесса флотации камера флотационной машины была промыта водой. Для лучшего контакта частиц с реагентами смесь из воды и угля перемешивается около пяти минут в отдельной таре. В камеру флотационной машины переносится пульпа и затем включается импеллер.

Далее в пульпу вводился собиратель, перемешивание происходило в течение 1 минуты, а затем вспениватель, перемешивание длилось 30 секунд, затем включался пеногон. Сбор пены при помощи пеногона длился около 10 минут.

Отходы и концентрат были отфильтрованы, высушены сначала на воздухе, а затем в печи при 90 °С в течение 2 часов.

Обработка результатов

Крупность угля, использованная для флотации, составила 0,25–0,5 мм, объем воды – 2,5 л, скорость вращения импеллера 1600–1800 об/мин.

Все величины, которые были получены в ходе исследования, рассчитаны на сухое состояние.

Таблица 1. Результаты флотации угля

№	Расход реагента, г/т		Выход концентрата, %	Время флотации, мин
	Собиратель	Вспениватель		
1	86	14	61	10
2	10	29	46	10
3	86	29	43	10

Расчет выхода концентрата Y, %, вели по формуле:

$$Y = \frac{100 \cdot W_C}{W_C + W_t}$$

где W_c – масса концентрата, г; W_t – масса отходов, г.

Флотация представленного образца угля проводились на лабораторной флотомашине ФМФ-3.

В качестве реагентов были использованы: вспениватель – оксанол, собиратель – смесь α-олефинов.

Время флотации определялось визуально по интенсивности выхода угля в концентрат. Результаты флотации представлены в таблице 1.

Планируется исследования по увеличению собирателя, вспенивателя и времени флотации.

Исследования показали, что применение при флотации угля смесью α-олефинов и оксанола в исследованных соотношениях позволяет получить более высокие показатели по выходу концентрата, чем при использовании применяемых в промышленности реагентов.

Если в питании присутствуют более крупные зерна угля, возникают потери из-за действия гравитационных сил.

Список литературы

1. *Беловолов В.В. Техника и технология обогащения углей: справочное руководство [Текст] / В.В. Беловолов, Ю.Н. Бочков, М.В. Давыдов и др.; под общ. ред. В.А. Чантурия, А.Р. Молявко.– Изд. 3-е, перераб. и доп.– М.: Наука, 1995.– 622с.*
2. *Куколев Я.Б. / Флотационный реагент на основе окисления технических нефтяных продуктов // Научный журнал «Кокс и химия», 1974.– №6.– С.5–8.*

ГАЗОБЛОКИ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОВ

А.А. Саргсян[1], С.В. Мазманян[2], Г.Б. Папян[2]
Научный руководитель – к.т.н., технолог ООО «KR Construction» С.В. Мазманыан

[1]Национальный университет архитектуры и строительства Армении
0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105, smbat.chemistry@mail.ru

[2]ООО «KR Construction»
0012, Армения, г. Ереван, пр. Комитаса 14, smbat.chemistry@mail.ru

В связи с постоянным ужесточением требований по теплопотерям, которые должны составлять не более 60 кВт•ч/м^2 в год в многоэтажном и 90 кВт•ч/м^2 в год в малоэтажном исполнении необходимо повышать термическое сопротивление стен до уровня $R_{Тнорм}$=6 м^2•°С/Вт. Обеспечить такие показатели для стен из ячеистого бетона плотностью 400–500 кг/м^3 можно только за счет увеличения толщины стены до 70–80 см, поэтому актуальным является получение теплоизоляционного бетона с плотностью 250–300 кг/м^3 и прочностью не менее 1,0 МПа. Снижение плотности стеновых блоков из ячеистого бетона на каждые 50 кг/м^3 позволяет снизить расход топлива на обогрев зданий на 1 кг условного топлива на 1 м^2 стены в год. Производство такого материала обеспечит снижение расхода цемента и извести на 20–30%, сокращение энергозатрат на помол сырья, сохранность изделий при транспортировке и снижение нагрузки на фундамент при строительстве [1].

В странах ЕС производство ячеистобетонных изделий с плотностью 250–300 кг/м^3 широко распространено благодаря использованию из-

вести с активностью 88–92 %, кварцевого песка с содержанием активного SiO_2 не менее 95 % и высокотехнологичного оборудования, обеспечивающего точную дозировку компонентов и эффективную гомогенизацию смеси.

Одним из способов улучшения физико-механических свойств вяжущих строительных материалов является механическая активация входящих в него компонентов. Проблема недоиспользования потенциальных возможностей исходного сырья при производстве строительных материалов в сегодняшних условиях требует немедленного решения, и применение технологии механоактивации открывает новые возможности рационального использования материальных и энергетических ресурсов. В связи с этим представляет интерес исследование возможности применения механоактивированного цемента в производстве ячеистого бетона.

В лаборатории ООО «KR Construction» разработаны составы теплоизоляционного ячеистого бетона с использованием механоактивированного портландцемента. В качестве сырьевых материалов для получения ячеистого бетона с маркой по плотности D300 использовали портландцемент марки М500 с удельной поверхностью 320 м^2/кг, диатомитовую пудру с удельной поверхностью 280–300 м^2/кг, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1 и воду.

В качестве контрольных использовались образцы ячеистого бетона, полученные с использованием неактивированного цемента.

Из полученных результатов сделаны следующие выводы:

- Наиболее эффективной является механоактивация портландцемента при следующем режиме мельницы: частота вращения ротора 3000–3500 об/мин, угол поворота лопаток классификационной камеры – минус 15°.
- Разработка технологии высокопрочного ячеистого бетона автоклавного твердения с марками по плотности D250–D350 обеспечит уменьшение энергозатрат при его производстве на 20–30 % и снижение теплопотерь через ограждающие конструкции зданий на 30–35 %.

Список литературы

1. *Соколовский Л.В. Энергосбережение в строительстве.– Минск: Стринко, 2000.– 46с.*
2. *Гарабажиу А.А. Применение дисмембраторной мельницы со встроенным классификатором для исследования процесса активации вяжущих материалов // Вестник ПГУ, 2014.– С.80–88.*
3. *Мурог В.Ю., Вайтехович П.Е., Костюнин Ю.М. Влияние использования активированного цемента на прочностные характеристики бетонных изделий // Труды БГТУ. Сер. Химии и технологии неорган. в-в, 2002.– Вып.X.– С.233–237.*

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТИТАНА ИЗ РАСПЛАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

С. Сейтказы, С.А. Тюрпеко, М.А. Шипейкина, Е.Ю. Коновалова

Научный руководитель – к.т.н. Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Введение

Применение титана в промышленности связано с его уникальными свойствами: прочность, легкость, а также высокая коррозионная стойкость металла.

Известно более 100 минералов, содержащих титан, но к промышленно-перерабатываемым минералам титана относятся: ильменит ($FeTiO_3$), рутил (TiO_2) и титанит ($CaTiSiO_5$) [1].

Основным методом получения титана является электролитическое осаждение металла из расплава электролита. Электролит содержит соли в мольном соотношении 0,45 М KCl, 0,37 М KF и 0,18 М K_2TiF_6.

Экспериментальная часть

В процессе исследования электролитического осаждения титана было проведено 6 лабораторных работ (3 работы под действием постоянного тока, 3 работы под действием импульсного тока). Для этого был подготовлен электролит общей массой 883,66 г. В качестве исходного сырья титана был использован рутил (TiO_2) массой 45 г. Площадь катодной пластины (никелевая пластина) равно 5,04 см^2. Температура процесса равна 830 °С.

Опыты под действием постоянного тока проводились при плотностях тока от 0,5 до 1,5 А/см^2 (с шагом 0,5 А/см^2). Масса катодного осадка и процентное содержание титана в нем представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание титана катодном осадке

j, А/см^2	M (осадка), г	η (Ti), %
0,5	16,93	11,72
1	37,2	12,71
1,5	40,77	10,99

Электроосаждение титана под действием импульсного тока протекало в 4 стадии. На первой стадии вводится сильный импульс плотности катодного тока с целью концентрирования электроактивных частиц вблизи поверхности электрода. Вторая стадия характеризуется выделением большей части титана на катоде под действием основного катодного импульса. Третья стадия предназначена для растворения осадков. На четвертой стадии не происходит подача тока [2].

Исходные данные параметров процесса, а также содержание титана в катодном осадке после проведения процесса представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значение параметров процесса и его результаты

№ опыта	стадия 1		стадия 2		стадия 3		стадия 4		m (осадка), г	η (Ti), %
	j, А/см^2	t, мс	j, А/см^2	t, с	j, А/см^2	t, с	j, А/см^2	t, с		
1	2	50	0,5	20	0,2	1	0	1	9,53	11,84
2	2	50	0,5	20	0,2	1	0	1	11,05	11,67
3	2	50	0,5	20	0,5	1	0	1	10,76	12,01

Заключение

Предполагалось, что электролиз титана импульсным током улучшит общее содержание титана в катодном осадке. Но по полученным результатам можно сделать вывод, что содержание титана в катодном осадке очень мало, как при постоянном токе, так и при импульсном токе. Среднее содержание титана при постоянном токе составило 11,8 %, а среднее содержание титана при импульсном токе составило 11,84 %. Эффективность метода составила всего в 0,04 %, что свидетельствует о необходимости подбора оптимальных параметров процесса.

Список литературы

1. *Корнилов И.И. Титан: источники, составы, металлохимия и применение / АН СССР Институт металлургии им. А.А. Байкова.– М: Изд-во «Наука», 1975.– 308с.*
2. *M. Straka. Electrodeposition of Uranium by Pulse Electrolysis in Molten Fluoride Salts / M. Straka, F. Lis'y and L. Szatmary // Molten Salts Chemistry and Technology, 2014.– Vol.1.– №6,8.– P.467–475.*

КАТАЛИЗАТОРЫ $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ ДЛЯ КОНВЕРСИИ CO

А.Ф. Семенов, О.С. Рябова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ю. Либерман

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, artem_cemenov2012@mail.ru

В настоящее время все большее внимание уделяется каталитическим свойствам золота, нанесенного в качестве активного компонента на подложку из оксидов неблагородных металлов или углерода. Катализаторы, в которых золото находится в наноразмерном виде, представляют собой весьма активные и селективные системы, используемые для низкотемпературной конверсии монооксида углерода из выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей. Для увеличения стабильности и избирательности золотонанесенных катализаторов исследуются возможности введения в систему второго металла [1].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ катализаторов с мольным отношением Ce : Mn – 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30. Синтез носителя $CeO_2–MnO_x$ проводили гидроксидным методом. Для этого смешали водные растворы нитрата церия $Ce(NO_3)_3•6H_2O$ и ацетата марганца $Mn(CH_3COO)_2•4H_2O$ с разным мольным отношением Ce : Mn. К полученному раствору добавили водный раствор гидроксида аммония до значения pH = 11–12. Перемешивание вели при комнатной температуре в течение 60 минут. Образовавшийся осадок отфильтровали, просушили и прокали при 550 °C в течение 2-х часов. На полученные образцы нанесли активные компоненты CuO и Au методами пропитки по влагоемкости и DP (нанесение осаждением) соответственно.

Рентгенофлуоресцентный анализ установил, что качественный и количественный состав синтезированных систем соответствует условиям эксперимента.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы представляют собой однофазные системы со структурой CeO_2 (Fm–3m). Это связано с тем, что оксид марганца находится в рентгеноаморфном состоянии в следствие чего не идентифицируется на дифрактограммах.

Дисперсные свойства синтезированных катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. На полученных ПЭМ снимках можно выделить несколько разных по форме и размерам фаз. Частицы $CeO_2–MnO_x$ представляют собой крупные округлые агломераты со средним размером 100–110 нм. На них можно заметить более мелкие шарообразные частицы с размером 3–5 нм. Это наночастицы золота (рис. 1).

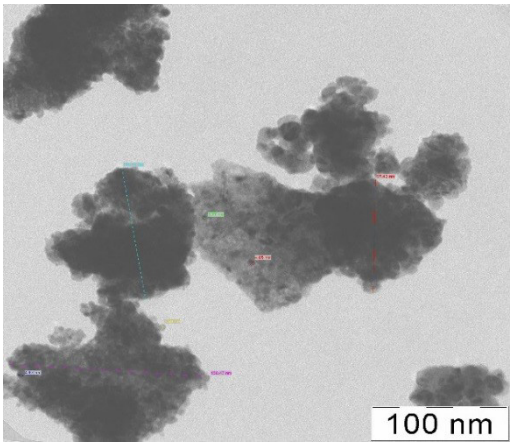


Рис. 1. *Снимки ПЭМ образца $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ (Ce : Mn – 80 : 20)*

Текстурные характеристики синтезированных катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты эксперимента показали, что образец $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ (Ce : Mn – 80 : 20), проявляющей самую высокую каталитическую активность, обладает наименьшей удельной поверхностью, что связано с образованием твердого раствора замещения $CeO_2–Mn_2O_3$.

Исследования каталитических свойств систем показали, что все образцы являются весьма активны в реакции конверсии монооксида углерода (табл. 1).

Таблица 1. Температуры 50 % и 100 % конверсии CO на $Au/CuO/CeO_2–MnO_x$ с разным мольным отношением Ce : Mn

Образец	T 50 % конверсии, °C	T 100 % конверсии, °C
Ce : Mn – 90 : 10	81	108
Ce : Mn – 80 : 20	58	86
Ce : Mn – 70 : 30	76	105

Список литературы

1. *Гуляев Р.В, Кибис Л.С., Стонкус О.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журнал структурной химии, 2011.– Т.52.– №57.– С.126–140.*

ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ

А.П. Семке, А.О. Мисковец
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

В настоящее время в строительстве и технике растет потребность в экологически чистых, негорючих, долговечных теплоизоляционных материалах. Этим требованиям отвечают силикатные материалы с развитой макроструктурой пор, такие как пеностекло, пенобетон, газобетон, пеносиликат и пористая стеклокерамика [1–4]. Получение материалов с использованием промышленных отходов позволит решать экологические вопросы и экономические проблемы снижения энергоресурсов, затрачиваемых на производство, что в свою очередь уменьшит количество вредных промышленных выбросов.

В данной работе рассмотрена одностадийная технология получения пористого стеклокристаллического материала, основанная на синтезе гидратированных полисиликатов из смеси кремнеземистого сырья с гидроксидом натрия. В качестве объектов исследования выбраны кремнеземистые материалы в виде трепела и отхода металлургического производства – микрокремнезема. Данное сырье имеет высокую дисперсность (средний размер частиц менее 100 мкм) и достаточное для стеклообразования количество оксида SiO_2 (не менее 70 мас.%). В работе опробованы шесть композиций пенообразующей смеси.

Согласно данным, представленным в таблице 1, трепел отличается от кварцевых песков, используемых в стекловарении, пониженным содержанием стеклообразующего оксида SiO_2 и повышенным содержанием Al_2O_3, Fe_2O_3. Микрокремнезем соответствует марке песка, который используют для производства пеностекла, стеклотары, изоляторов, труб.

Для получения пористого материала использованы смеси с содержанием микрокремнезема от 10 до 50 мас.%, трепела от 40 до 90 мас.% и 11% гидроксида натрия.

Установлено, что с увеличением в композиции количества микрокремнезема температура вспенивания уменьшается с 860 до 820 °С. Температура 830±10 °С с выдержкой 10 минут обеспечивает получение равномерно пористого стеклокристаллического материала со средним размером пор 1,5 мм и толщиной межпоровой перегородки 50 мкм.

По данным рентгенофазового анализа показано, что при вспенивании наблюдается кристаллизация кристобалита в межпоровой перегородке материала. Процесс кристаллизации увеличивает прочность готового материала в три раза до 4 МПа при средней плотности гранул 380 кг/м^3 и водопоглощении 8%. Наибольшая прочность гранул пористого стеклокристаллического материала наблюдается у образцов, которые содержат 35% кристаллической фазы.

На основании полученных результатов уста-

Таблица 1. Химический состав кремнеземистых компонентов

Наименование материала	Содержание оксидов, мас.%					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Δ_m
трепел	76,16	7,52	4,10	1,05	0,75	8,73
микрокремнезем	91,70	0,50	0,40	1,20	–	2,00

новлено, что по химическому и гранулометрическому составам исследуемое кремнеземистое сырье является потенциально пригодным для получения гранулированного стеклокристаллического материала по одностадийной технологии.

Полученный материал является негорючим и пожаробезопасным в отличие от широко используемых в настоящее время органических теплоизоляционных материалов, и рекомендуется как экологичный материал теплоизоляционного назначения.

Список литературы

1. *Bhatti A.Q. Application of dynamic analysis and modelling of structural concrete insulated panels (SCIP) for energy efficient buildings in seismic prone areas // J. Energ. Buildings, 2016.– Vol.128.– P.164–177.*
2. *Omrany H., GhaffarianHoseini A., Raahemifar K., Tookey J. Application of passive wall systems for improving the energy efficiency in buildings: A comprehensive review // J. Renew. Sust. Energ. Rev., 2016.– Vol.62.– P.1252–1269.*
3. *Guo H, Ye F, Li W,Song X, Xie G. Preparation and characterization of foamed microporous mullite ceramics based on kyanite/ceramics based on kyanite // J. Ceram. Int., 2015.– Vol.41.– P.14645–14651.*
4. *Sasmal N., Garai M., Karmakar B. Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics // J. Mater. Charact., 2015.– Vol.103.– P.90–100.*

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ВЕТЕРИНАРИИ

К.В. Скирдин[1], В.А. Оробец[2], Е.А. Соколова[2], Э.В. Горчаков[2]

Научный руководитель – д.в.н., профессор В.А. Оробец

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, skirlin.kirill@mail.ru

[2]Ставропольский государственный аграрный университет
355017, Россия, г. Ставрополь, пер. Зоотехнический 12, orobets@yandex.ru

В отрасли свиноводства, у новорожденных поросят нередко развивается железодефицитная анемия, приводящая к торможению процессов роста и развития животных. Зачастую данное заболевание заканчивается гибелью молодых животных, принося значительные финансовые потери хозяйству [1].

Основной причиной алиментарной анемии в современных условиях является дефицит железа, возникающий из несоответствия между скоростью роста новорожденных и поступлением микроэлемента с молоком матери [2].

В последние годы при разработке новых железосодержащих препаратов все большее внимание исследователи уделяют вопросам снижения токсичности железосодержащих препаратов и повышения эффективности органических соединений железа [3].

Учеными Ставропольского государственного аграрного университета кафедрой терапии и фармакологии, была разработана новейшая технология производства, которая позволила создать железосодержащие препараты, на основе комплекса синергически действующих компонентов, обеспечивающие высокую профилактическую и экономическую эффективность.

С каждым годом все большее число полисахаридов и их производных применяют для лечения различных заболеваний. Они, как правило не токсичны, не вызывают аллергических реакций, не накапливаются в организме. Важным фактором является способность декстрана полностью выводиться из организма. Конечным продуктом распада является глюкоза, утилизируемая организмом [4].

Сущность получения нового железодекстранового препарата для профилактики и терапии железодефицитных заболеваний у поросят (RU 2540506 от 19.12.2014г.), заключается в следующем: получают золь оксида железа, путем добавления в кипящий водный раствор полисахарида при интенсивном перемешивании растворов хлорида железа и гидроксида натрия в стехиометрическом отношении. Затем проводят ультрафильтрацию полученного золя до полного удаления ионов хлорида и натрия, после этого

в очищенный золь добавляют при интенсивном перемешивании необходимое количество витаминов B_{12}, Е и селен. Стоить отметить, что в данном препарате селен (Se) находится в нулевой степени окисления и взаимодействует с частицами солюбилизированного жирорастворимого витамина Е.

При проведении исследований, мы также разработали и синтезировали препарат на основе хелатного комплекса железа и витаминов синергистов. Хелаты не требуют дополнительных превращений в организме, они являются готовыми к использованию и транспортировки. [3].

Сущность получения нового хелатного железосодержащего препарата для профилактики и терапии железодефицитной анемии сельскохозяйственных животных (RU 2623071 от 21.06.2017 г.), заключается в следующем: он состоит из нескольких этапов, на первой стадии взвешивают на аналитических весах нужное количество глюконата железа (III). Затем его переносят в химический стакан и добавляют необходимое количество воды для инъекций. Затем на аналитических весах взвешивают необходимое количество витамина B_{12} и витамина B_3 для получения эссенциального раствора.

Витаминно-минеральные препараты, содержащие такие формы микроэлементов, наиболее эффективны, что является немаловажным при лечении железодефицитной алиментарной анемии [3].

Список литературы

1. *Завалишина С.Ю. Сосудистый гемостаз у новорожденных телят при железодефицитной анемии // Ветеринария, 2012.– №5.– С.43–45.*
2. *Карпуть И.М., Николадзе М.Г. Диагностика и профилактика алиментарной анемии поросят // Ветеринария, 2003.– №4.– С.34–37.*
3. *Соколова Е.А. Железосодержащие препараты применяемые в ветеринарии // В сборнике: International innovation research. III Международной научно-практической конференции. МЦНС «Наука и Просвещение», 2016.– С.190–194.*
4. *Гуревичев П.А. Некоторые новые железодекстрановые препараты в ветеринарии // В сборнике: Вопросы ветеринарии и ветеринарной биологии. Сборник научных трудов молодых ученых. Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина. Москва, 2006.– С.31–35.*

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cd(II) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТРИАЗОЛА

К.С. Смирнова
Научный руководитель – к.х.н. Е.В. Лидер

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

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, smirnova_ksenya96@mail.ru

Синтез комплексных соединений переходных металлов с производными триазола является давно развивающимся направлением координационной химии. Благодаря наличию трех атомов азота в цикле данные лиганды обладают обширными координационными возможностями. Триазолы и их производные проявляют активность широкого спектра, в частности противогрибковую и антивирусную, а также входят в состав противоопухолевых препаратов и антидепрессантов. Также на основе производных триазола получают фотолюминесцентные металлокомплексы для органических светоизлучающих диодов (OLEDs). Данные светодиоды используются для создания дисплеев, которые обладают рядом преимуществ, такими как высокая яркость, более натуральные цвета, меньшее потребление энергии, широкий угол обзора и т.д.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию фотолюминесцентных свойств комплексов Zn(II) и Cd(II) с 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропаном (L^1), бис(бензотриазол-1-ил) метаном (L^2) и 1-(1H-бензимидазол-1-ил-метил)-1H-бензотриазолом (L^3). С представлен-

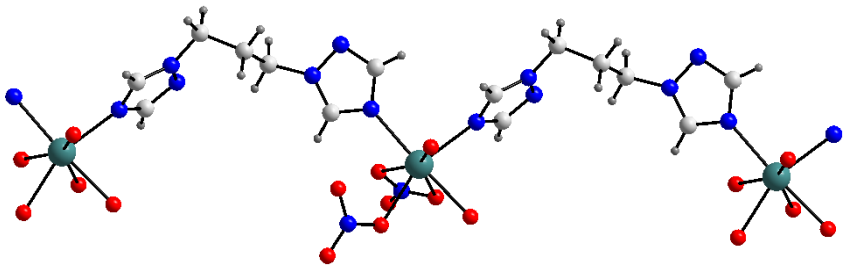


Рис. 1. *Структура комплекса* $[Cd(L^1)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$

ными лигандами ранее были синтезированы и описаны отдельные примеры координационных соединений, а также изучены их люминесцентные и магнитные свойства [1, 2]. Для отдельных комплексов обнаружено ярко выраженное испускание в различных областях длин волн. Однако, несмотря на перспективность лигандов и их комплексов, систематических исследований комплексных соединений с данными лигандами ранее не проводилось.

В представленной работе были синтезированы комплексы состава:

$[Cd(L^1)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$ (1),

$[Cd(L^1)Cl_2]$ (2),

$[Cd_2(L^1)_2(DMF)_2Br_4]$ (3),

$[Cd_2(L^2)(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1{,}5nH_2O$ (4),

$[Cd_3(L^2)_2Br_6]$ (5),

$[Zn(L^3)_2Cl_2]$ (6),

$[Zn(L^3)_4]I_2$ (7),

$[Cd(L^3)_2Cl_2]$ (8),

$[Cd(L^3)_2Br_2]$ (9),

$[Cd(L^3)_2(NO_3)_2]$ (10).

Полученные соединения охарактеризованы с помощью ИК–спектроскопии, элементного и рентгенофазового анализа.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлены структуры комплексов 1, 3, 4 и 6. Лиганд L^1 за счет бидентатно-мостиковой функции связывает ионы кадмия в полимерную цепочку (1, см. рис. 1) или димер (3). В комплексе 4 атомы кадмия связаны бидентатно-мостиковым лигандом L^2 с образованием полимерно-ленточной структуры. Для комплекса 6 показано, что L^3 координируется к цинку(II) монодентатно атомом азота имидазольного цикла.

Были изучены люминесцентные свойства лигандов и полученных комплексов. В спектрах люминесценции производных триазола и большинства комплексных соединений наблюдается поглощение и испускание при двух длинах волн. Для L^3 и комплексов 6 и 8 были измерены квантовые выходы при двух длинах волн, и наблюдается их увеличение при координации лиганда к атому металла. Также было показано, что квантовый выход для комплекса 1 многократно увеличивается в сравнении с данными для L^1 (см. рис. 2 и рис. 3) [1].

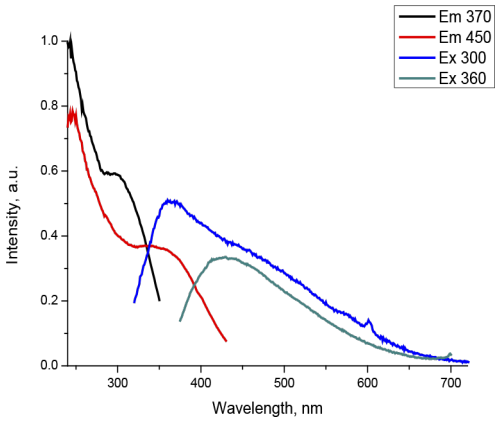


Рис. 2. *Спектры ВЛ и ФЛ для* L^1

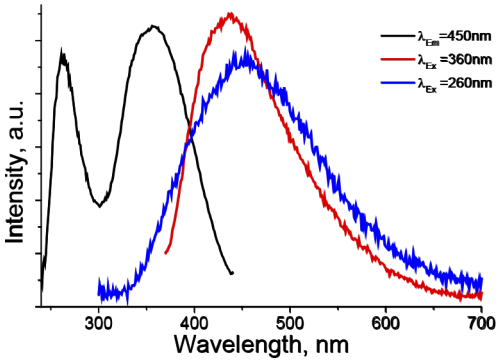


Рис. 3. *Спектры ВЛ и ФЛ для* $[Cd(L^1)(H_2O)_2(NO_3)_2]_n$

Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения цинка и кадмия с производными триазола, а также проведено изучение их фотолюминесцентных свойств.

Список литературы

1. *E.Y. Semitut, T.S. Sukhikh et al. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Novel Zinc Metal-Organic Frameworks Based on 1,3-Bis(1,2,4-triazol-1-yl)propane // Cryst. Growth Des., 2017.– Vol.17.– P.5559–5567.*
2. *E.V. Peresypkina, E.V. Lider et al. Bis(benzotriazole-1-yl)methane as a linker in the assembly of new copper (II) coordination polymers: synthesis, structure and investigation // Polyhedron, 2012.– Vol.48.– P.253–263.*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРНОКИСЛЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.О. Соломонова, А.С. Пашко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aos20@tpu.ru, Trees@mail2000.ru

Для подготовки поверхности сталей и черных металлов и изделий из них к последующей обработке применяют травильные растворы, содержащие сильные минеральные кислоты. Чаще всего используют серную и соляной кислоты, а также их смеси. В процессе травления происходит постепенное снижение концентрации кислоты и увеличение концентрация соли железа (+2), поэтому в определенный момент скорость травления уменьшается и требуется замена раствора на свежий. Отработанные растворы, в зависимости от состава выбранного исходного и условий травления, могут содержать от 50 до 300 г/л сульфата железа (+2) и 50–150 г/л серной кислоты или 100–350 г/л хлорида железа (+2) и 15–100 г/л хлороводорода [1]. Эти растворы токсичны, их захоронение требует значительных затрат и, кроме того, они содержат вещества, которые могут быть возвращены в технологический процесс. Промышленные методы переработки отработанных травильных растворов предполагают обработку их щелочными реагентами с выделением в осадок гидроксида железа или высокотемпературное разложение и улавливание образующихся при этом хлора и хлороводорода [1, 2]. В первом случае регенерации кислоты является многостадийным процессом. Второй метод требует повышенных энергозатрат.

Применение для переработки отработанных травильных растворов щавелевой кислоты дает возможность при н.у. в одну стадию регенерировать кислоту и выделить железо в виде трудно-растворимого дигидрата оксалата:

$$FeSO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow FeC_2O_4 + H_2SO_4,$$
$$FeCl_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow FeC_2O_4 + 2HCl$$

Дигидрат оксалата железа здесь является побочным продуктом и может быть использован для производства катодного материала литий-ионных аккумуляторов, для получения различных, в том числе высокодисперсных оксидов железа и порошков железа [3].

Целью настоящей работы являлось изучение условий выделения оксалата железа из растворов в присутствии серной кислоты.

Для исследования готовили модельные растворы, содержащие 50–300 г/л $FeSO_4$ и 50–200 г/л H_2SO_4. Осаждение проводили добавлением к 100 мл раствора заданного состава кристаллической щавелевой кислоты (дигидрат) в стехиометрическом количестве при перемешивании в течение двух-четырех часов в закрытой колбе. Степень осаждения определяли титрованием остаточного железа (+2) в растворе по методике [4] после завершения реакции и отстаивания в течение часа.

Результаты исследования показали, что для растворов, содержащих 250–300 г/л $FeSO_4$ и 50–80 г/л H_2SO_4, степень осаждения железа (+2) в виде дигидрата окалата составляет 92–96%, а количество регенерированной серной кислоты – от 145 до 185 г/л. Для растворов с низким содержанием железа (50–100 г/л по $FeSO_4$) и более высоким содержанием серной кислоты (170–200 г/л) степень выделения железа в осадок не превышает 60%. Это связано с увеличением растворимости оксалата железа в кислоте. С целью увеличения эффективности использования щавелевой кислоты для переработки следует отбирать растворы, в которых содержание ионов железа превышает количество серной кислоты в 1,5–2 раза.

Во всех случаях общее содержание серной кислоты в растворе по окончании осаждения и составляло более 215 г/л, что позволяет использовать его для повторного травления. Остаточное железо (+2) в количестве 5–10 г/л в регенерированном растворе процессу травления не мешает.

Список литературы

1. *Бучило Э.Г. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений.– М. «Металлургия», 1974.– 220с.*
2. *Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ.– М.: «Химия», 1984.– 240с.*
3. *Бойко В., Шапиро Р. Способ обработки шламов гальванических отходов и производство оксидов железа наноразмеров. ЕА № 201200404. Опубл. 2012.*
4. *Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ.– М.: «Химия», 1971.– 439с.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО КАЛЬЦИЯ УСКОРЕННЫМ МЕТОДОМ

З.В. Сотволдиев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zux_1989@bk.ru

Накопление запасов техногенных продуктов производства при уменьшении запасов качественного природного сырья, делает актуальной проблему утилизации отходов, особенно в индустриальных районах. Одним из путей решения этой проблемы является использование производственных отходов и попутных продуктов в промышленности строительных материалов.

При сжигании углей минеральные компоненты преобразуются в золу и шлак, которые складируются как отходы энергетического производства в золоотвалах. Накопленная к настоящему времени масса золоотвалов огромна.

Цель работы – определение основных качественных показателей золы в золошлаковом материале Северской теплоэлектроцентрали.

В процессе исследования проводилось определение основных качественных показателей золошлаковых материалов:

1) Гранулометрический состав золы.
2) Содержание свободного кальция.

Определение гранулометрического состава золы проводилось ситовым методом по ГОСТ 2093-82 [1]. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Определение содержания свободного кальция проводилось ускоренным методом по ГОСТ 25818-91[2].

Навеску золы после перемешивания с 10%-ным раствором сахарозы отфильтровали. Полученный фильтрат титровали 0,1 Н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфта-

Таблица 1. Гранулометрический состав золошлакового материала Северской теплоэлектроцентрали

Размер фракции, мм	Содержание, % масс.
+2	1,17
–2 + 1	15,00
–1 + 0,5	11,50
–0,5 + 0,315	7,60
–0,315 + 0,25	5,07
–0,25 + 0,1	35,47
–0,1 + 0,08	5,27
–0,08 + 0,063	6,15
–0,063 + 0,04	7,35
–0,04 + 0	5,39

Таблица 2. Содержание свободного оксида кальция в различных фракциях золошлакового материала Северской теплоэлектроцентрали

Размер фракции, мм	Содержание свободного оксида кальция, % масс.
–0,5 + 0,315	0,25
–0,315 + 0,25	0,50
–0,25 + 0,1	0,25
–0,063 + 0,04	0,25

леина до исчезновения окраски. Результаты исследований приведены в таблице 2.

В результате исследования:

- был определен гранулометрический состав объекта исследования, который показал преобладание фракции (–0,25+0,1) мм, содержание которой 35,47 % масс.;
- было определено содержание свободного оксида кальция в исследуемых объектах, наибольшее содержание свободного оксида кальция 0,50 % масс. содержится во фракции –0,315 + 0,25мм.

Для различных категорий бетонов и строительных растворов допускается различное содержания свободного оксида кальция не более 5 %.

Исследуемый материал может быть использован при производстве тяжелого и легкого бетонов. Золу и шлак можно использовать как минеральные добавки к глине при производстве кирпича, керамической плитки, черепицы, дренажных труб.

Список литературы

1. *ГОСТ 2093-82 «Топливо твердое. Ситовый метод определения гранулометрического состава».– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*
2. *ГОСТ 25818-91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов».– М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.*

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Д.В. Струговцов
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян

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

Получение качественной питьевой воды для населения является актуальной задачей настоящего времени. Поверхностные воды Западной Сибири, содержащие органические вещества гумусового происхождения и придающие воде повышенную цветность, делают её непригодной не только для питьевых целей, но и для хозяйственного применения. Единственным источником питьевого водоснабжения являются подземные воды. Однако подземные воды Западной Сибири требуют особых приемов водоподготовки, что связано с образованием устойчивых коллоидных систем, содержащих железо и органические вещества [1]. Перспективным способом очистки воды, в котором реализуется комплексное воздействие физико-химических факторов, может являться электроразрядный способ. Для широкого применения в технологиях водоочистки, требуется изучение механизмов физико-химических процессов, протекающих при электроимпульсной обработке природных вод.

Целью работы является изучение механизма процессов, протекающих в электрорязрядном реакторе в слое металлических гранул железа при обработке растворов органических веществ.В качестве объектов исследования были выбраны подземные воды, содержащие гуминовые вещества, а также модельные растворы органических веществ, являющиеся индикаторами протекания окислительно-востановительных, кислотно-основных и сорбционных процессов. В качестве модельных растворов были выбраны метиленовый голубой, фурацилин и эозин, исходные концентрации которых составляли 40 мг/л.

Обработку растворов органических веществ и подземных вод проводили в электоразрядном реакторе со слоем гранул железа, принципиальная схема и работа которого подробно описана в работах [2, 3]. Выбор в качестве загрузки гранул железа является наиболее перспективным для практического применения, что обусловлено следующими факторами:

- железо является основной примесью подземных вод на территории Западной Сибири;
- железо – это основной компонент коагулянтов, разрешенных в технологиях водо-

очистки;
- участвует в ОВР;
- образует малорастворимые и нерастворимые соединений.

Установлено, что в электроразрядном реакторе с железной загрузкой наблюдаются первичные и вторичные процессы, которые определяются временем их протекания.

Первичные процессы заключаются в формировании плазмы в канале разряда и ионизации рабочего раствора, которые длятся около 10 с. На этой стадии происходит электроэрозия гранул железа с образованием мелкодисперсной суспензии, протекают окислительно-восстановительные реакции с образованием оксидов и гидроксидов, а также частичная деструкция органических веществ, наблюдаемая на всех модельных растворах, что приводит к снижению концентрации органических веществ не более 25–35 %.

Вторичные процессы являются более длительными, протекают после прекращения действия разряда и длятся в течение 1 ч. На этой стадии протекают ОВР, сопровождающиеся изменением окраски метиленового голубого, который является окислительно-востановительным индикатором. На этой стадии железо (II) окисляется в железо (III) с образованием гидроксидов с последующей сорбцией органических веществ за счет электростатических сил, обусловленных положительным зарядом (+8 мВ) продуктов эрозии гранул железа и отрицательным зарядом молекул органических веществ (–70 мВ), что было показано на растворе эозина.

Полученные результаты показывают многостадийность процессов, протекающих в электроразрядном реакторе, что расширяет возможности его использования в технологиях очистки воды.

Список литературы

1. *Мачехина, К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратурное оформление: дис. … канд. техн. наук: 05.17.08 / Мачехина Ксения Игоревна.– Томск, 2013.– 123с*
2. *Яворовский, Н.А. Очистка воды с применением электроразрядной обработки / Н.А. Яворовский, В.Д. Соколов, Ю.Л. Сколубович, И.С. Ли // Водоснабжение и санитарная техника, 2000.– №1.– С.12–14.*
3. *Войно, Д.А.Электроимпульсная обработка водных растворов гуминовых веществ в слое железных гранул в процессах Водоочистки. / Д.А.Войно, Г.Л. Лобанова, Т.А. Юрмазова, Л.Н.Шиян, К.И. Мачехина // Известия Томского политехнического университета, 2015.– Т.326.– №10.– С.72–80.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ВОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДООЧИСТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, И.В. Мартемьянова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liza_567@mail.ru

Проблема водоочистки является одним из наиболее серьёзных вызовов в современном обществе [1]. Перед использованием в питьевых и технологических целях воду необходимо предварительно очищать от химических и микробиологических примесей [2]. Одним из наиболее распространённых способов очистки воды является сорбционный метод.

На водозаборах, использующих для снабжения населения подземные воды, в процессе аэрации образуется огромное количество железосодержащего осадка. При окислении железа, находящегося в подземной воде в двухвалентном состоянии, образуется осадок с содержанием трёхвалентного железа. Таким образом, встаёт вопрос использования образующихся железосодержащих отходов, которые практически не находят применения.

В рамках данной работы рассматривается получение водоочистного сорбента с использованием одной из фракций железосодержащих отходов станции обезжелезивания подземной

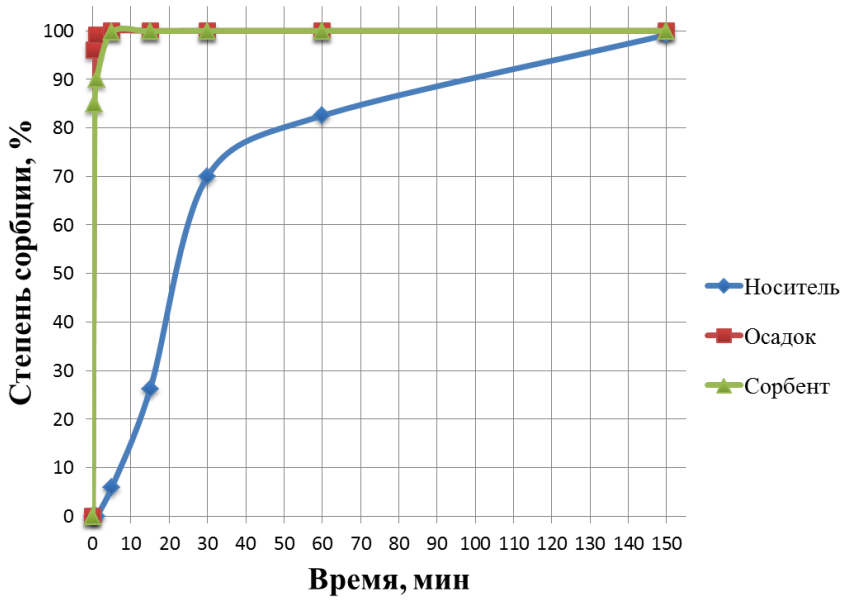


Рис. 1. *Определение степени извлечения ионов As (III) из водного раствора с помощью исследуемых образцов носителя, железосодержащего осадка и сорбента на их основе*

воды на водозаборе Академгородка (г. Томск, Россия). В виде носителя применяется пористый вермикулитобетон с размером частиц 1,5–2,5 мм. Активным компонентом выступает железосодержащий осадок, который представляет собой охристый компонент различной дисперсности, в основном, оксигидроксида железа в наноразмерном состоянии (размер порошка менее 0,1 мм). При получении нового сорбента пористый носитель перемешивали во влажном гелеобразном осадке с дальнейшей сушкой. У полученного сорбента и его компонентов проводилось определение удельной поверхности и удельного объёма пор, а также осуществлялись сорбционные исследования на извлечение из модельного раствора ионов As(III). Модельный раствор готовился на дистиллированной воде при использовании ГСО состава ионов мышьяка с исходной концентрацией 5,21 мг/дм^3. Брали соотношение 0,5 г образца на 50 см^3 модельного раствора и перемешивали на магнитной мешалке.

Величина удельной поверхности и удельный объём пор сорбента и его составляющих представлены в таблице.

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объём пор образцов

Образец	Удельная поверхность, м^2/г	Удельный объём пор, см^3/г
Вермикулитобетон	9,82	0,004
Осадок	164,3	0,069
Сорбент	102,7	0,043

Из таблицы видно, что наибольшие определяемые значения у активного компонента в виде железосодержащего осадка. Самые низкие показатели по удельной поверхности и удельному объёму пор у носителя в виде вермикулитобетона.

Сорбционные исследования представлены на рисунке.

Из рисунка видно, что самые высокие сорбционные свойства у осадка. При модификации носителя активным компонентом у него очень сильно повышаются сорбционные свойства.

Список литературы

1. *Тягунова Г.В., Экология: учебник / под редакцией Ю.Г. Ярошенко.– М.: Интермет Инжиниринг, 2000.– 300с.*
2. *Беляев Р.А. // Водоснабжение и санитарная техника.– М.: Издательство, 1999.– 246с.*

РАСЧЕТ РЕАКТОРА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПОРИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ

Д.С. Тасмасыс, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.Б. Швалев

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

В настоящее время металлопористые катоды широко применяются в электровакуумной технике, так как имеют высокие эксплуатационные характеристики. Эмиссионные свойства металлопористых катодов в первую очередь определяются активным веществом (чаще всего алюминат или вольфрамат бария-кальция), которое используется в процессе изготовления катода.

Активные вещества получали методом непрерывного осаждения на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 1:

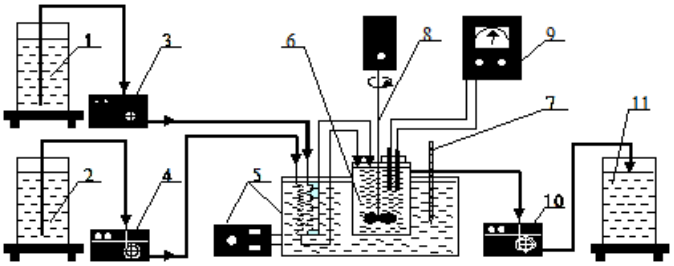


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки [1]: 1,2 – исходная емкость; 3, 4, 10 – перистальтические насосы; 5 – термостат; 6 – реактор; 7 – термометр; 8 – механическая мешалка; 9 – pH-метр; 11 – накопитель*

Переход от лабораторных испытаний к разработке промышленной технологической схемы синтеза активных веществ потребовал расчета реактора с заданной производительностью.

В данной работе рассчитан реактор производительностью 100 л•ч$^{-1}$. Среда в ректоре не является агрессивной (pH=6,5–7,5), поэтому цилиндрическая обечайка и рубашка выполнены из стали 16ГС. Используя исходные и справочные данные, проведены расчеты по методике [3] и получены следующие основные характеристики реактора: толщина стенки обечайки s=4 мм; допускаемые напряжения [σ]=272,5 МПа; расчетное значение внутреннего избыточного и наружного давлений $P_{н.р.}=P_{в.р.}=0{,}102$ МПа; пробное давление при гидравлических испытаниях в рубашке $P_{и.р.}=0{,}127$ МПа.

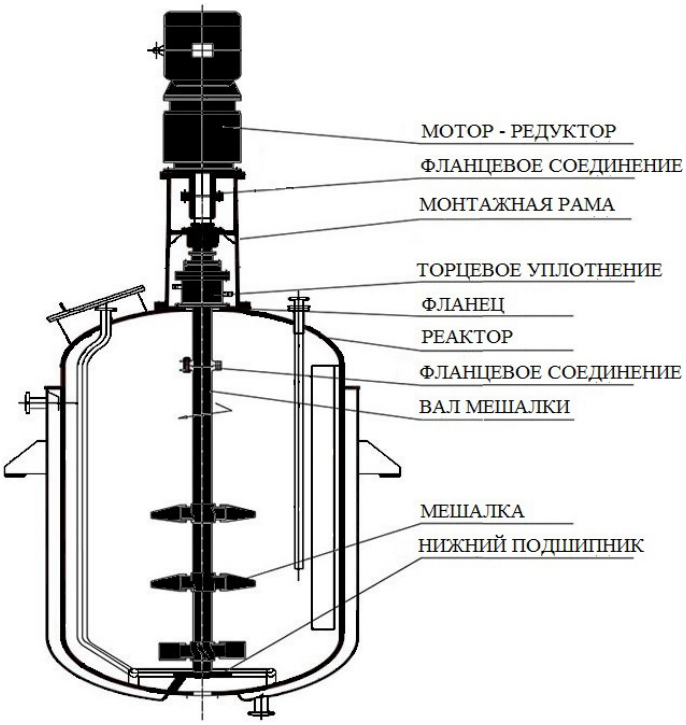


Рис. 2. *Эскиз реактора идеального смешения [2]*

На основе расчетов выбран реактор идеального смешения непрерывный, эскиз которого приведен на рисунке 2.

В дальнейшем предстоит расчет теплового режима работы реактора и подбор оборудования, обеспечивающего заданный режим.

Список литературы

1. *Безматерных А.О., Швалев Ю.Б., Килин А.В. // Ползуновский вестник / Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), 2017.– №3.– С.96–100.*
2. *Производство химических реакторов [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://www.millingsupplier.com/11-reatctor.html/*

(Дата обращения: 20.02.2018).

3. *Лащинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник / А.А. Лащинский, А.Р. Толчинский. 2-е изд.– Л: Машиностроение, 1970.– 752с.*

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ В СРЕДЕ АРГОНА И ГЕЛИЯ

М.Н. Титов

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Пустовалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, titov081197@gmail.com

Металлические алюминиевые порошки, полученные методов электрического взрыва проводника (ЭВП) нашли применение в качестве добавок в различные виды топлива и взрывчатые вещества [1], исходного сырья при получении нитридов алюминия [2] и для модификации различных фильтрующих материалов [3]. Причем модификаторами являются не сами порошки, а волокна гидроксидных и оксогидроксидных фаз алюминия полученных по реакции термогидролиза. Свойства исходных порошков алюминия влияют на свойства продуктов реакции. В работе [3] показано, что уменьшение размеров частиц исходного порошка приводит к росту площади удельной поверхности волокон оксогидроксида алюминия. В свою очередь средний размер частиц порошка можно регулировать путем изменения энергии вводимой в проводник при взрыве, диаметром взрываемого проводника, а также путем изменения давления газа и его рода. В данной работе показано влияние изменения газовой среды (аргон, гелий) на процесс протекания электрического взрыва и свойства получаемых алюминиевых порошков.

Электрический взрыв проводника проходит на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

При получении алюминиевых порошков используют следующие параметры эксперимента: диаметр взрываемого проводника 0,3 мм. Суммарная емкость батареи конденсаторов 2,3 мкФ, а напряжение ее заряда 28 кВ, длина взрываемого проводника 70 мм. ЭВП осуществляли в среде аргона и гелия при давлении $2 \cdot 10^5$ Па.

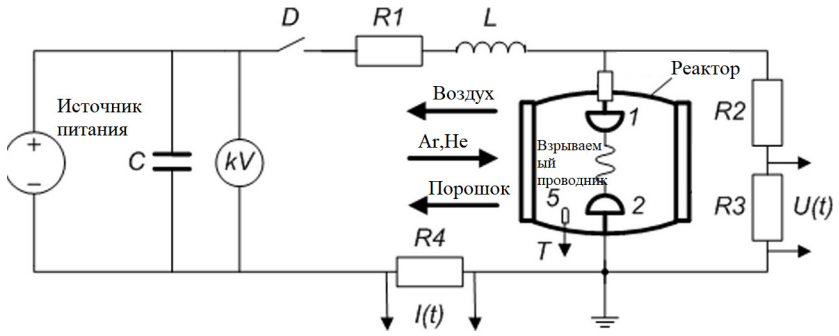


Рис. 1. *Схема установки для получения алюминиевых порошков [4]*

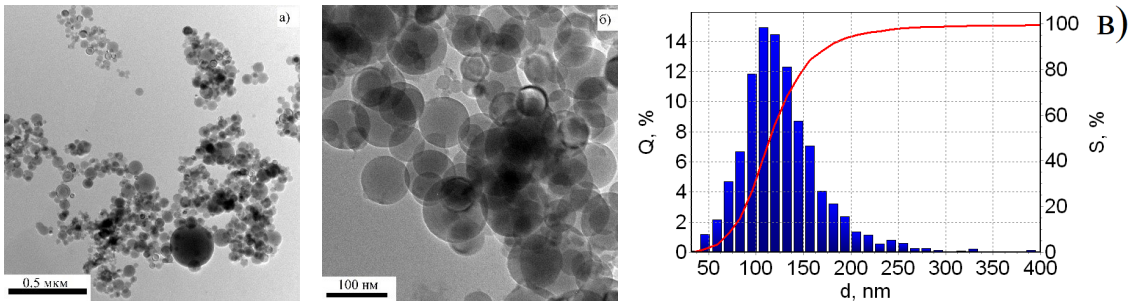


Рис. 2. *Фотографии порошков алюминия полученных в среде аргона (а, б); в) – общее распределение по размеру*

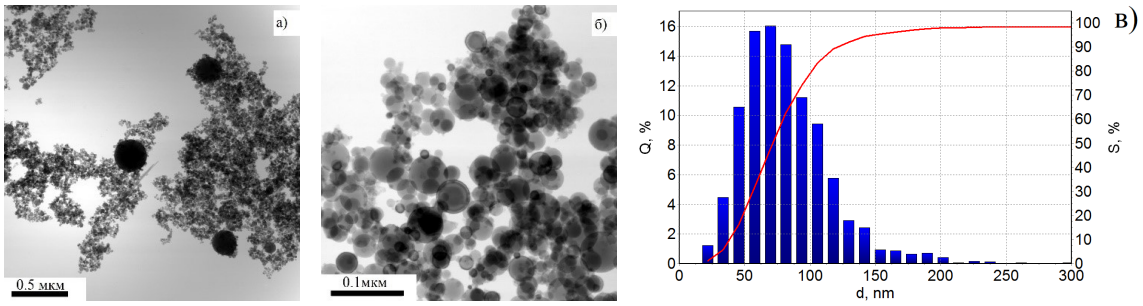


Рис. 3. *Фотографии порошков алюминия полученных в среде гелия (а, б); в) – общее распределение по размеру*

На рисунке 2 приведены фотографии порошков алюминия полученных в среде аргона. Основная часть порошка состоит из частиц размером около 100 нм, но встречаются частицы размеров до 2–3 микрометров образованных в результате плавления части проводника при его взрыве.

Фотографии порошков полученных в среде гелия приведены на рисунке 3.

В порошках также встречаются частицы размером около одного микрометра, но размер нанометровых частиц примерно в два раза меньше чем у образца полученного в среде аргона. Средний диаметр частиц около 60 нм.

Таким образом, в виду низкой плотности гелия (в 9,3 раза) и высокой его теплопроводности (в 8,8 раза больше чем у аргона), частицы, полученные при одинаковых условиях в среде гелия и аргона, в гелии имеют в два раза меньший размер.

Исследования выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ-мол-а 16-38-00051).

Список литературы

1. *Сакович Г.В., Архипов В.А., Ворожцов А.Б., Коротких А.Г. // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.314.– №3.– С.18–22.*
2. *Ильин А.П., Роот Л.О. // Известия Томского политехнического университета, 2012.– Т.321.– №3.– С.6–11.*
3. *Н.А. Яворовский // Известия вузов. Физика, 1996.– №4.– С.114–136.*
4. *M.I. Lerner, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev and others // Powder Technology, 2016.– №295.– P.307–314.*

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА-КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.С. Петровская

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

Введение

Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот, благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1, 2]. Ослабление отрицательного влияния полимера может быть достигнуто путем сочетания в одном композите биополимера и кальций-фосфатной керамики.

Материалы и методы

Для определения прочности на сжатие и циклов нагружения до полного разрушения материала печатались кубики размером 10×10×10 мм

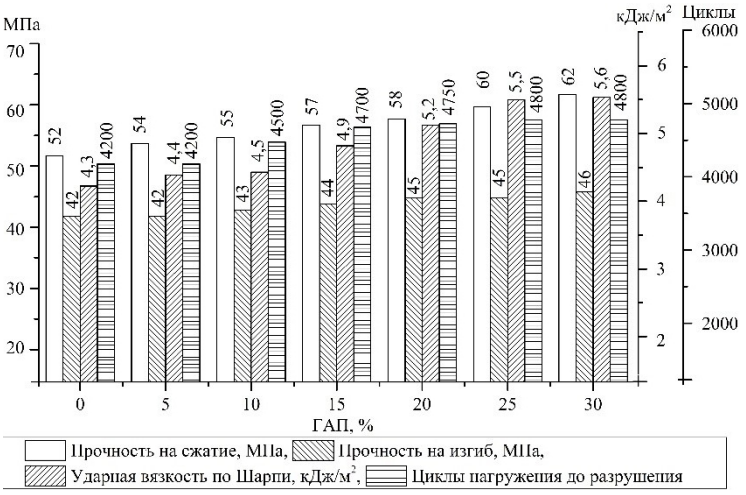


Рис. 1. *Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30%, в сравнении с чистым ПЛА*

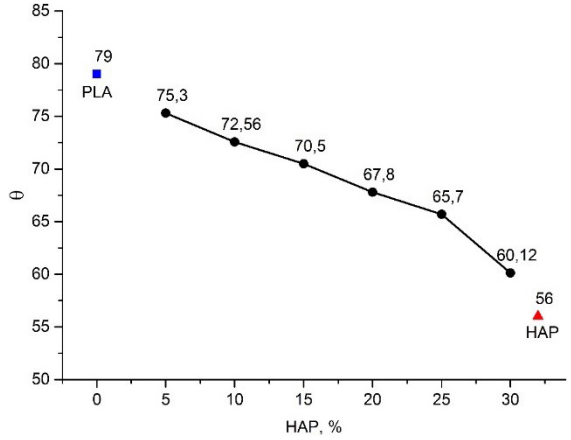


Рис. 2. *Контактный угол смачивания композитов изотоническим раствором*

(10 шт.), для определения прочности на изгиб и ударную вязкость по Шарпи – балочки размером 10×10×55 мм (20 шт.). Измерение краевого угла смачивания производилось на дисках диаметром 25 мм и высотой 1 мм.

Результаты и обсуждение

Исследуемые композиты на основе полилактида (ПЛА) содержат гидроксиапатит (ГАП) в диапазоне от 5 до 30% и добавки пластификатора от 1 до 4%. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при в введении в количестве до 10% [2]. Агрегация наиболее выражена в составе с содержанием 30%. Введение пластификатора в количестве до 4% позволяет исключить седиментацию и обеспечить однородность композитов, что является важным условием качественной печати. Механические характеристики композитов разработанных составов (рис. 1) соответствуют и превосходят показатели естественной кости, а также ПЛА, и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики.

Введение ГАП в ПЛА, как видно из рисунка 2, приводит к уменьшению краевого угла смачивания до 60º.

Заключение

Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале обеспечивает синергию физико-химических свойств исходных материалов, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Проведенные механические испытания показывают перспективность использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку.

Список литературы

1. *Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.– 851p.*
2. *Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I. Effectivness of the technologies of titanium implants covering // Key Engineering Materials, 2015.– Vol.670.– P.183–188.*

РАЗРАБОТКА САМОНИВЕЛИРУЮЩЕЙСЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

А.В. Урбанов, Е.А. Дмитриева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, bobatru96@gmail.com

Одним из самых прогрессивных материалов последнего времени является гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, которое обладает рядом преимуществ по сравнению с другими воздушными вяжущими, а именно: повышенная водостойкость, более высокие прочностные характеристики, отсутствие длительной сушки изделий при производстве. На основе такого вяжущего перспективно производить различные сухие строительные смеси.

В зависимости от предназначения смесей в состав сухих строительных смесей вводят различные функциональные добавки, которые служат для создания специфических свойств. Поэтому целью работы является изучение свойств гипсового вяжущего в присутствии функциональных добавок для дальнейшей разработки самонивелирующихся напольных смесей.

Для исследований использовали гипсоцементно-пуццоланового вяжущего, которое получали из портландцемента ЦЕМ I 52,5 Н ООО «ХайдельбергЦемент Рус», гипсового вяжущего Г-6 Б II ООО «Пешеланский гипсовый завод» и активной минеральной добавки – метакаолин ООО «Пласт – Рифей». В качестве функциональных добавок были выбраны: гиперпластификатор – Zika VC-225 (ГП); редиспергируемый полимерный порошок – Vinnapas 5111 L (РПП); эфир целлюлозы – Kelco-Crete DG-S; модификатор схватывания – винная кислота.

Соотношение между компонентами для получения ГЦПВ было взято на основании ранее проведенных исследований [1]. Для уменьшения водопотребности вяжущего в состав вводили гиперпластификатор Zika VC-225 содержанием 0,05–0,5 %. Введение ГП уменьшает водопотребность смеси с 42 до 30 %, увеличивает прочность при изгибе и сжатии, снижает пористость, тем самым достигается уменьшение водопоглощения, а как следствие – увеличивается водостойкость образцов до 0,92 ($К_в$ бездобавочного состава составляет 0,80). Наилучшими характеристиками обладает состав, содержащий 0,5 % ГП.

Для улучшения реологических свойств в смесь вводили редиспергируемый полимерный порошок Vinnapas 5111 L содержанием от 1 до 2 %. На водопотребность и сроки схватывания РПП не оказывает влияния. Наибольшей удобоукладываемостью характеризуется состав, содержащий 1,5 % РПП.

Для удержания воды в напольных сухих строительных смесях традиционно используют эфиры целлюлозы низкой вязкости. В качестве таких эфиров использовали Kelco-Crete DG-S модуль вязкость которых равен 250–300 МПа·с. Добавку вводили от 0,01 до 0,15 % от массы вяжущего. Увеличение водоудерживающей способности смеси немного снижает прочность и водостойкость гипсоцементно-пуццоланового камня, но введение добавки необходимо для предотвращения расслоения раствора. Наименьшей потерей прочности и водостойкости ($К_в = 0,74$) характеризуется состав, содержащий 0,03 % ЭЦ.

Сроки схватывания (время потери пластичности) и скорость твердения (темп набора прочности) различных смесей являются основными характеристиками, определяющими условия их применения в строительстве [2]. Винная кислота тормозит процессы гидратации ГЦПВ в ранние сроки, но увеличивает степень гидратации вяжущего в более поздние сроки. Поэтому использовали винную кислоту в количестве от 0,1 до 0,5 % от массы ГЦПВ. Установлено, что оптимальным временем жизни раствора (2 часа), характеризуется состав, содержащий 0,4 % ВК.

Таким образом, в ходе выполнения работы определено содержание добавок (Zika VC-225 – 0,5 %; Vinnapas 5111 L – 1,5 %; Kelco-Crete DG-S – 0,03 %; винная кислота – 0,4 %) для получения самонивелирующихся смесей на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Список литературы

1. *Манушина А.С., Урбанов А.В., Немцев А.Д., Потапова Е.Н. Влияние волокон на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии, 2016.– Т.30.– №7.– С.66–68.*
2. *Манушина А.С., Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Влияние модифицирующих добавок на свойства композиционного гипсового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии, 2017.– Т.31.– №3.– С.111–113.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ СЕРПЕНТИНИТОВОЙ РУДЫ

И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, cupa57@yandex.ru

В качестве объекта исследования при выполнении работы использовались побочные продукты производства киембаевского горно-обогатительного комбината «Оренбургские минералы», которые представляют собой серпентинитовую руду.

Целью данной работы было проведение лабораторных испытаний по исследованию влияния термической обработки данного сырья на структурный и химический состав.

Перед проведением исследований был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходной пробы. Результаты представлены в таблице 1.

Для определения влияния различных температур на образец был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет определять изменение как массы при нагревании, так и теплового потока, являющихся следствием протекания фазовых переходов или химических реакций.

Полное удаление влаги возможно при температурах свыше 500 °С. Все эндотермические эффекты, обнаруженные при проведении дифференциально-термического анализа, соответствуют разложению брусита и, соответственно, полному удалению влаги, так как данный минерал в исходном образце является единственным агентом, удерживающим воду при повышенных температурах. В соответствии с результатами ДТА для термообработки были выбраны следующие температуры: 720 °С, 850 °С, 1000 °С.

С целью определения оптимальных параметров обжига в муфельных печах образцы массой 15 г выдерживались при указанных температурах в течение 2 ч, 1 ч, 0,5 ч и 0,25 ч.

РФА прокаленных образцов показал содер-

Таблица 1. Минеральный состав исходного материала

№ п/п	Минерал	Содержание, %
1	Магнетит	9,5
2	Брусит	7,9
3	Хризотил-асбест	80,5
4	Хлорит	2,1

Таблица 2. Минералогический состав образцов, прокаленных при различных температурах

№ п/п	Минерал	Содержание (%), при температуре		
		720 °С	850 °С	1000 °С
1	Форстерит	78,7	79,5	71,1
2	Гематит	7,8	7,1	9,9
3	Диопсид	2,8	5,2	–
4	Периклаз	8,0	6,3	–
5	Энстатит	1,4	1,9	17,9
6	Флогопит	1,3	–	–
7	Магнетит	–	–	1,1

жание в образцах форстерита (71–79 %), который образуется в результате фазового перехода хризотил-асбеста. Результаты РФА полученных проб представлены в таблице 2.

В результате проведенных исследований было определен состав исходного сырья: хризотил-асбест – 80,5 %, изоморфная смесь магнетита и магнезиоферрита – 9,5 %, брусит – 7,9 % и вторичный хлорит – 2,1 %.

При термической обработке в интервале от 720° С до 1000° С происходит разложение исходной группы минералов с образованием форстерита, гематита, диопсида, периклаза; при достижении 1000 °С образуется магнетит.

С увеличением температуры снижается содержание форстерита и увеличивается содержание диопсида и энстанита, т.е. процесс характеризуется спеканием минералов с образованием сложных нестехиометрических оксидных систем, содержащих оксиды кальция, магния и кремния.

Оптимальные условия получения форстерита: выдержка при температуре 720 °С в течение 1 часа. Увеличение температуры до 850 °С приводит к незначительному увеличению доли форстерита (на 0,8 %). Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению доли форстерита.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Н.Д. Федотова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Т.А. Панюшкина

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, natash-ka.08.94@mail.ru

Гипсовые вяжущие вещества достаточно активно используются в качестве основы для сухих строительных смесей, в значительной степени обеспечивая их эксплуатационные характеристики. Поэтому актуальными остаются вопросы повышения качества гипсовых композиций. Один из путей решения этого вопроса – применение различных функциональных добавок, позволяющих в широких пределах изменять свойства вяжущей композиции [1]. Для получения максимального эффекта приходится использовать комплекс различных добавок и тут встает вопрос об их совместимости.

Целью данной работы явилось исследование влияния комплекса добавок на процессы формирования структуры гипсового вяжущего и свойства затвердевшего гипсового камня. В работе использовали строительный гипс и функциональные добавки: гиперпластификатор (ГП) Melflux 1641F и редиспергируемые полимерные порошки (РПП) Vinnapas 8031 H и Vinnapas 4023 N с разной полимерной основой.

Строительный гипс отличается значительной водопотребностью, которая и обуславливает в конечном итоге его недостатки, главным из которых является его низкая водостойкость. Поэтому, несмотря на то, что использованные в работе РПП обладают положительным влиянием на пластичность гипсового теста, для усиления водоредуцирующего действия в состав гипсового вяжущего вводили ГП Melflux 1641F в количестве 0,3 % от массы гипса.

Были выбраны несколько комбинаций функциональных добавок с различным содержанием РПП и исследовано их влияние на свойства строительного гипса (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что использование комплекса выбранных добавок позволяет получить тесто нормальной густоты со сниженным на 33–35 % водосодержанием. При этом комплекс добавок заметно увеличивает сроки схватывания гипсового теста, что можно отнести на счет адсорбционного модифицирования добавками поверхности частиц твердой фазы минеральной дисперсии, затрудняющего доступ воды к гидратирующимся зернам вяжущего.

С увеличением содержания РПП в составе гипсового вяжущего до 10 масс. % заметно увеличиваются прочностные показатели гипсового камня: в зависимости от вида РПП прирост прочности при изгибе составляет 50 и 80 %, а при сжатии – 110 и 120 % для РПП 8031 H и РПП 4023 N соответственно. Достаточно высокие результаты предела прочности при изгибе с РПП 4023 можно объяснить формированием более эластичной полимерной пленки.

Результаты определения величины откры-

Таблица 1. Влияние добавок на свойства строительного гипса

Состав комплексной добавки, масс.%			НГ, %	Сроки схватывания, мин.		Предел прочности, МПа		W, %	$П_о$, %
ГП	РПП			начало	конец	при изгибе	при сжатии		
	8031	4023							
–	–	–	54	3	6,5	6,1	12,0	21,6	46
0,3	–	–	42	8	11	6,5	16,4	15,1	37
0,3	3	–	40	12	14,5	7,3	22,3	11,4	35
0,3	5	–	38	13	15,0	8,2	23,8	8,7	33
0,3	10	–	36	14	16,5	9,1	25,3	5,6	31
0,3	–	3	38	11	15,0	9,0	21,0	12,5	34
0,3	–	5	36	12	16,0	10,2	24,1	10,1	32
0,3	–	10	35	13	17,0	11,1	26,4	6,5	31

той пористости ($П_о$) и водопоглощения (W) показывают, что выбранные функциональные добавки обеспечивают формирование более плотной кристаллической структуры и заметно снижают водопоглощение материала.

Водостойкость строительного гипса оценивали по величине коэффициента размягчения ($К_р$) – отношение прочности образцов, насыщенных водой, к прочности образцов того же состава, высушенных до постоянной массы. Исследуемые добавки увеличивают водостойкость строительного гипса до 0,45–0,54, что, однако, не позволяет отнести его к разряду водостойкого материала.

Таким образом, выбранные комбинации добавок оказывают комплексное положительное влияние на свойства строительного гипса, но не обеспечивают в полной мере его водостойкость.

Список литературы

1. *Ферронская А.В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ // Развитие теории и технологий в области силикатных и гипсовых материалов.– М., 2000.– Ч.1.– С.47–56.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОБАВКИ БОРА НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А.В. Феоктистов, Н.А. Попова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Колесников

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, alvlfeoktistov@gmail.com

Перспективность карбида кремния в области керамического материаловедения диктуется его высоким уровнем свойств, такими как высокая температура плавления, низким коэффициентом расширения и высокой теплопроводностью, что делает его перспективным при создании высокотемпературных материалов. Спекание карбидокремниевых материалов до нулевой пористости традиционно требует высоких энергозатрат. Одним из путей решения настоящей проблемы является использование добавок увеличивающих диффузионную активность при спекании [1].

Среди добавок, образующих твердые растворы в карбиде кремния выделяются добавки акцепторного типа, которые увеличивают коэффициент диффузии – бор, галлий, алюминий и др. Проблемой акцепторных добавок является сильный приповерхностный характер их растворения [2], что обуславливает необходимость использования порошков субмикронного размера.

Для достижения меньшей рекристаллизации и получение материалов с высокими фи-

Таблица 1. Свойства полученных карбидокремниевых материалов

Состав / время выдержки	Плотность, г/см^3	Пористость, %	Прочность, МПа
SiC–3 % B + 0,75 % C, 6 мин	2,83±0,04	9,1±0,4	158±9
SiC–3 % B + 0,75 % C, 10 мин	2,86±0,02	5,2±0,3	163±2
SiC–5 % B + 0,75 % C, 6 мин	2,84±0,03	2,9±0,1	175±8
SiC–5 % B + 0,75 % C, 10 мин	2,90±0,01	0	193±4
SiC–7 % B + 0,75 % C, 6 мин	2,95±0,01	0	197±7
SiC–7 % B + 0,75 % C, 10 мин	2,99±0,03	0	228±5
SiC–10 % B + 0,75 % C, 6 мин	2,98±0,02	0	201±3
SiC–10 % B + 0,75 % C, 10 мин	3,01±0,00	0	238±2

зико-механическими свойствами перспективен метод искрового плазменного спекания (ИПС), уменьшающий время обжига до нескольких минут [3].

Для спекания использовали прекурсоры твёрдых растворов бора в карбиде кремния (SiC–*x*B), где $x = 3$, 5, 7 и 10 масс.% полученные термообработкой при температуре 1500 °C в среде аргона в течение 1 часа. Синтезированные прекурсоры шихты измельчались в мельнице планетарного типа до размера $d_{50} = 1{,}05$ мкм. Величина добавки углерода для всех составов составила 0,75 мас.% к прекурсорам твёрдых растворов. Смешение прекурсоров твёрдых растворов с добавкой углерода проводили в мельнице планетарного типа в течение 1 часа со скоростью вращения 200 об/мин. ИПС проводили в среде аргона при температуре 1850 °C со скоростью нагрева 600 °C/мин с выдержкой при максимальной температуре 6 и 10 минут.

В настоящей работе исследовали влияние концентрации добавки бора на спекание и свойства материалов в системе SiC с добавками бора и углерода при различном времени выдержки.

Результаты по определению кажущейся плотности, открытой пористости и прочности при изгибе представлены в таблице 1.

Из представленных данных следует, что с увеличением концентрации добавки бора и увеличением времени выдержки при температуре обжига прочность при изгибе растёт, что связано с уменьшением открытой пористости вплоть до нулевой и увеличением средней плотности полученных материалов. Увеличение времени выдержки с 6 до 10 минут для состава, содержащего 5 масс.% бора позволяет снизить величину открытой пористости до нулевого значения. Для материалов с нулевой открытой пористостью была измерена микротвёрдость, которая составила для состава содержащего 5 масс.% бора – 25,8±0,7 ГПа, для составов содержащих 7 масс.% бора при 6 и 10 минутах выдержки – 29,1±0,3 и 29,5±0,6 ГПа соответственно, и для состава, содержащего 10 масс.% бора при 6 и 10 минутах выдержки – 26,0±0,4 и 27,2±0,2 ГПа соответственно.

Полученные данные позволяют говорить о том, что увеличение концентрации добавки бора позволяет увеличить степень уплотнения при одинаковом времени выдержки. По результатам измерения микротвёрдости образцов, можно предположить, что при содержании бора в 10 масс.% по сравнению с составом, содержащим 7 масс.% бора либо протекает интенсивнее процесс рекристаллизации, либо это может быть объяснено наличием крупных закрытых пор в поверхностном слое материала, образовавшихся из за большей скорости уплотнения материала.

Список литературы

1. *Stobierski L.,Gubernat A. // Ceramics International, 2003.– №29.– P.355–361.*
2. *Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др.. Карбид кремния: технология, свойства, применение.– Харьков: «ИСМА», 2010.– С.532.*
3. *Biswas K. // Materials Science Forum, 2009.– №624.– P.71–89.*

СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ ДОМЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО ШЛАКА

М.С. Фурутин
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, vasilisk515@mail.ru

Повышение качества цемента с одновременным снижением энергетических затрат на его производство является одной из важнейших задач цементной промышленности. Длительное время работы, направленные на повышение качества цемента, предусматривали изыскание оптимального минералогического состава клинкера. Работами отечественных и зарубежных исследователей даны исчерпывающие рекомендации по данному вопросу [1]. Однако выпуск высококачественного клинкера с сохранением технико-экономических показателей связан с большими трудностями. Как правило, выпуск качественного клинкера сопровождается несколько большим расходом топлива и требует использование сырья с повышенной реакционной способностью.

Существует и другое направление создания высокомарочных цементов – введение в состав цемента определенных добавок [2]. Одним из самых эффективных материалов в части экономии цемента является тонкомолотый доменный гранулированный шлак. Данный материал достаточно хорошо изучен как активная минеральная добавка в портландцемент, кроме того, шлак является основным компонентом при получении шлакопортландцемента и изделий на их основе. При использовании шлака параллельно решается экологическая проблема. В технологии специальных цементов, таких как особобыстротвердеющих, напрягающих цементов сведений об использовании доменного гранулированного шлака практически нет, что предопределяет актуальность исследований в этом направлении.

Таким образом, целью работы является создание композиционного цемента с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе сульфоалюминатного клинкера с добавкой доменного шлака.

Для исследований были выбраны сульфоалюминатный цемент, производства ОАО «Подольск-Цемент», доменный гранулированный шлакОАО «Мечел», реактивы оксид кальция и сульфат кальция марки х.ч.

На первом этапе изучены гидратационные свойства исходного доменного гранулированного шлака и шлака с добавками-активизаторами – оксидом кальция и сульфатом кальция. Были исследованы такие свойства цементного теста как нормальная густота, сроки схватывания, а также свойства цементного камня: прочность при изгибе и сжатии.

Установлено, что действие оксида кальция как активизатора твердения шлака более предпочтительнее, чем сульфата кальция. Оптимальное соотношение шлака и оксида кальция составляет 1 : 0,15.

На следующем этапе изучали свойства сульфоалюминатного цемента с добавкой доменного гранулированного шлака. Результаты представлены в табл.

Выводы

1. Доменный гранулированный шлак (ДГШ) Челябинского металлургического комбината, характеризующийся высокой дисперсностью, имеет сроки схватывания близкими к срокам схватывания рядового портландцемента.

2. При введении ДГШ с активизатором твердения в количестве до 15 мас.% в состав сульфоалюминатного цемента практически не

Таблица 1. Свойства сульфоалюминатного цемента с добавками

Свойства		Добавки		
		–	15% шлака	15% шлака + 2% CaO
Нормальная густота, %		27	29	30
Сроки схватывания, мин.	начало	34	30	33
	конец	56	65	59
Прочность в 28 сут. твердения, МПа	изгиб	13,8	13,1	13,2
	сжатие	80,5	79,1	79,3

изменяются сроки схватывания и сохраняются прочностные характеристики твердеющего камня. Это позволяет увеличить выпуск сульфоалюминатного цемента (в пересчете на 1 тонну клинкера) и, соответственно, снизить себестоимость его производства.

Список литературы

1. *Бут Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов.– М.: Высшая школа, 1980.– 472с.*
2. *Кривобородов Ю.Р., Еленова А.А. Твердение цементного камня с микродисперсными добавками // Техника и технология силикатов, 2015.– Т.22.– №4.– С.18–20.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТА ТИПА Y

Д.К. Хасанов

Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник И.Н. Павлова

Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, г. Уфа

Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября 141, dinarhasanov6@gmail.com

Качественная работа установки разделения воздуха с целью получения чистого азота и кислорода, проводимая при низких температурах, возможна только в том случае, если поступающий на сжижение и последующее разделение воздух, будет очищен от паров воды и CO_2 – веществ, которые легко переходят в конденсированное состояние и забивают аппаратуру. Поступающий на разделение воздух должен содержать не более 1 мг/м^3 воды и не более 5 мг/м^3 диоксида углерода [1–2].

Цеолиты являются единственным типом адсорбентов, которые обладают высокой адсорбционной емкостью и по воде, и по углекислому газу. Для того, чтобы удалить влагу и углекислый газ из воздуха больше всего подходят сравнительно широкопористые цеолиты типа X (Si/Al=1,25–1,50) и Y (Si/Al=2,5).

Целью нашей работы является создание новых и перспективных методов синтеза гранулированного цеолита Y высокой степени кристалличности и с развитой системой транспорта пор в различных катионообменных формах. Определение таких характеристик, как пористая структура и адсорбционные свойства синтезируемых образцов, являющихся более эффективными и перспективными адсорбентами, чем используемые в настоящее время.

Цеолит типа Y обычно получают натриевой форме. Путем проведения ионного обмена в растворах хлористых солей металлов можно получить такие катионообменные формы, как Li-, K-, Ca- и Mg. Ионный обмен осуществляется при следующих условиях – температура проведения 70 °C, концентрация соли в растворе 70 г/л (в условиях избытка второго обменного катиона по отношению к натрию). Обмен проводится в изотермическом реакторе периодического действия.

В результате проведения рентгенофазового анализа установлено, что степени кристалличности обменных форм цеолита типа Y, близки к 100 %.

Статистические адсорбционные емкости образцов цеолитов по парам воды получены при следующих условиях: температура процесса 20–23 °C, время выдержки 24 ч и отношение абсолютного давления адсорбтива к давлению насыщенных паров $p/p_0=0,5$. А также по углекислому газу, при его концентрации в газе 10 % объемных, при следующих условиях – температура процесса 20–23 °C, время выдержки 24 ч и отношение абсолютного давления адсорбтива к давлению насыщенных паров $p/p_0=0,1$ [3].

Путем замены катионов в цеолите Y можно изменять предельные адсорбционные емкости по парам H_2O и CO_2:

- для паров H_2O в интервале значений от 290 до 380 мг/г;
- для CO_2 в пределах от 48 до 137 мг/г.

Предельные значения статической адсорбционной емкости по CO_2 для цеолита типа Y в калиевой форме имеет максимальное значение, подтверждаемое литературными данными [4].

Список литературы

1. *Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями.– Москва: Высш. шк., 1998.– С.78.*
2. *Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Process.– Boston: Buttenvorths, 1987.– P.35.*
3. *Павлова И.Н., Илибаев Р.С., Травкина О.С., Кутепов Б.И. // ЖПХ, 2011.– №5.– С.752–755.*
4. *Pirngruber G.D., Raybaud P., Belmabkhout Y. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2010.– №12.– P.13534–13546.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ С ПОМОЩЬЮ КОАКСИАЛЬНОГО МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ

А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

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

Оксид алюминия является широко используемым материалом за счет своих привлекательных механических свойств: высокие твердость, прочность и износостойкость [1–3]. Благодаря этим свойствам Al–O находит применение в различных областях техники и медицины [3].

Получают оксид алюминия различными методами, например, промышленным методом Байера [4], газофазным [5] и лазерным [6]. Однако данные методы не удовлетворяют требованиям по высокой химической чистоте, а также сложны и многостадийны.

Метод плазмодинамического синтеза (ПДС) на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа, изобретенный в НИ ТПУ, обладает следующими преимуществами: быстродействие, простота получения и экологичность технологии [7]. Простота метода заключается в использовании в качестве ствола трубы из алюминиевого сплава, в составе которой около 5% магния, и при закачке в камеру-реактор газообразного прекурсора – кислорода, возможно получение уникальных фаз оксида алюминия. Синтез Al_2O_3 осуществлялся за счет эрозии алюминиевого ствола. При протекании дуги по ускорительному каналу происходит наработка основного материала – алюминия, после чего он выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом, образуя требуемый продукт. В работе рассматриваются три опыта, в которых изменялись процентные содержания кислорода и аргона. В первом опыте содержание кислорода было 20%, а аргона – 80%, во втором и третьем опытах – 80 : 20 соответственно. Для получения более химически чистого продукта ПДС было предложено использовать систему с разделением продукта на крупную и мелкую фракцию – третий опыт.

Синтезированный таким методом продукт анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000S) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM 12).

В результате расшифровки рентгеновских дифрактограмм продуктов ПДС были идентифицированы следующие фазы: нестехиометричный оксид алюминия $Al_{2,667}O_4$ (номер карточки: №80–1385; модификация: cubic; пространственная группа: Fd–3m (no. 227); параметры решетки: a=7,94 Å), шпинель $MgAl_2O_4$ (номер карточки: №72–6955; модификация: cubic; пространственная группа: Fd–3m (no. 227); параметры решетки: a=7,96 Å) и алюминий Al (номер карточки: №85–1327; модификация: cubic; пространственная группа: Fm–3m (no. 225); параметры решетки: a=4,04940 Å). В первом опыте фаза Al преобладает относительно других фаз, однако при большей концентрации кислорода (второй и третий опыты) выход Al уменьшился. За счет применения конструкции с разделением продукта, удалось получить материал, состоящий из оксида алюминия (70%) и шпинели (~28%), а отражения фазы алюминия (~2%) можно отметить на уровне следов. Образование шпинели не является недостатком, ввиду того, что присутствие

$MgAl_2O_4$ положительно влияет на создание объемных образцов на основе оксида алюминия [1].

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала мелкой фракции в третьем опыте подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. Были получены светлопольные рисунки при разных увеличениях, а также дифракционная картина синтезированного продукта. Размер частиц данного продукта не превышает 250 нм. Электронная дифракция с выделенной области (SAED) в большинстве своем имеет точечно-кольцевой характер. Расшифровка ее результатов позволяет подтвердить синтез указанных выше фаз.

В работе экспериментально показана возможность получения синтеза нанодисперсного оксида алюминия в системе, основанной на использовании импульсного сильноточного КМПУ эрозионного типа.

Список литературы

1. *Ma B. et al. // Ceramics International, 2015.– V.41.– №2.– P.3237–3244.*
2. *Nastic A. // Journal of Materials Science & Technology, 2015.– V.31.– №8.– P.773–783.*
3. *Vorozhtsov A.B. et al. Oxidation of nano-sized aluminum powders // Thermochimica Acta., 2016.– V.636.– V.48–56.*
4. *Green J.A. Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability. ASM International, 2007.*
5. *Кортов В.С. // Физика твердого тела, 2008.– Т.50.– №5.– С.916–920.*
6. *Светличный В.А. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2017.– Т.60.– №2.– С.157–158.*
7. *Sivkov A. // Advanced Powder Technology, 2016.– V.27.– №4.– P.1506–1513.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА В МИКРОПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

А.А. Цхе
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anny0393@mail.ru

Газовый разряд способен создать химически активную плазму, обеспечивающую необходимые условия для деструкции органических соединений и синтезирующую уникальные структуры. Это находит применение при разработке новых технологий водоподготовки для процессов биологической очистки воды.

В результате стремительного развития химической индустрии синтезированы тысячи органических соединений, среди которых особое место занимают фармацевтические препараты, попадающие в сточные воды. В настоящее время в биологической очистке сточной воды возникают проблемы, связанные с влиянием синтетической органики и лекарственных препаратов на жизнедеятельность активного ила.

Для обеспечения эффективной и стабильной работы активного ила должна проводиться предварительная подготовка стоков. Синтетическая органика и лекарственные препараты, среди которых особое место занимают антибиотики, необходимо подвергать деструкции, чтобы предотвратить отрицательное влияние на биоценоз активного ила.

Одним из способов подготовки воды для биологической очистки могут служить процессы деструкции синтетической органики при действии СВЧ-разряда. Применение СВЧ-разряда обусловлено высокой энергетический эффективностью плазмохимических реакций, протекающих за счет колебательного возбуждения молекул вещества в неравновесной плазме [1, 2].

Целью настоящей работы явилось исследование состава плазмообразующего газа, влияющего на процессы деструкции органических веществ в плазме СВЧ-разряда при атмосферном давлении.

В качестве плазмообразующих газов были выбраны аргон и воздух. Использование в качестве плазмообразующего газа воздуха способствует накоплению в системе диоксида азота, образующего с водой две кислоты – азотную и азотистую. Диоксид азота переходит в азотную кислоту в присутствии кислорода по реакциям

1 и 2:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 \quad (1)$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3 \quad (2)$$

Состав плазмообразующего газа был проверен косвенно по продуктам, образующимся при их взаимодействии с дистиллированной водой.

Изучена кинетика образования нитрат-ионов и зависимость снижения pH раствора от количества циклов обработки. Снижение pH раствора происходит синхронно с увеличением концентрации нитрат-ионов. Производительность цикла зависит от пропускной способности установки и составляет 2 л/ч.

В качестве другого плазмообразующего газа был использован аргон. В таблице приведены показатели обработанной плазмой СВЧ-разряда дистиллированной воды в воздухе и аргоне.

Как видно из таблицы снижение pH раствора и, соответственно, образование азотсодержащих соединений обусловлено использованием в качестве плазмообразующего газа воздуха. Применение аргона в качестве плазмообразующего газа способствует незначительному образованию азотсодержащих соединений и, соответственно, снижению pH раствора. Согласно литературным данным [3, 4] генерирование активных частиц в растворах определяется химическим составом плазмообразуюшего газа.

Таблица 1. Показатели дистиллированной воды, обработанной плазмой СВЧ-разряда

Показатели обработанного раствора	Плазмообразующий газ	
	Воздух	Аргон
pH	2,8	6,4
NO_3^-, мг/л	19,7	0,632
Перманганатная окисляемость (ПО), мг O_2/л	38,6	3,02

Список литературы

1. *Быков Ю.В. // Химия высоких энергий, 1984.– Т.18.– №4.– С.347–351.*
2. *Елецкий Л.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явление переноса в слабоионизованной плазме.– М.: Атомиздат, 1975.– 206с.*
3. *Дубровин В.Ю. Ионизационные процессы и диссоциация молекул воды в плазме пониженного давления: дис. ... канд. хим. наук.– Иваново, 1983.– 170с.*
4. *Айнспрука Н. Браун Д. Плазменная технология в производстве СБИС.– М.: Мир, 1987.– 470с.*
5. *Дубровин В.Ю. Ионизационные процессы и диссоциация молекул воды в плазме пониженного давления: дис. ... канд. хим. наук.– Иваново, 1983.– 170с.*

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ТАНТАЛА

А.О. Чудинова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chudinova.1509@mail.ru

Поиск материалов с новыми физическими и химическими свойствами является серьезной проблемой для многих отраслей промышленности: машиностроения, материаловедения и физики полупроводников [1]. Первые испытания проводились с материалами, в основе которых были легкие металлы Mg, Al, Ti Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Среди всех нитридов металлов нитрид тантала привлек большое внимание из-за присущих ему свойств, таких как хорошая химическая и термическая устойчивость и низкое электросопротивление [2, 3]. Нитрид тантала обладает высокой твердостью, что делает его отличным материалом для дисперсного упрочнения металлов, сплавов и полимеров.

Целью настоящей работы являлось определение фазового состава продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала.

Для изучения термических характеристик исходных смесей и продуктов сгорания подвергали дифференциально-термическому анализу (ДТА) (термоанализатор STD Q600) [4]. Для определения фазового состава конечных про-

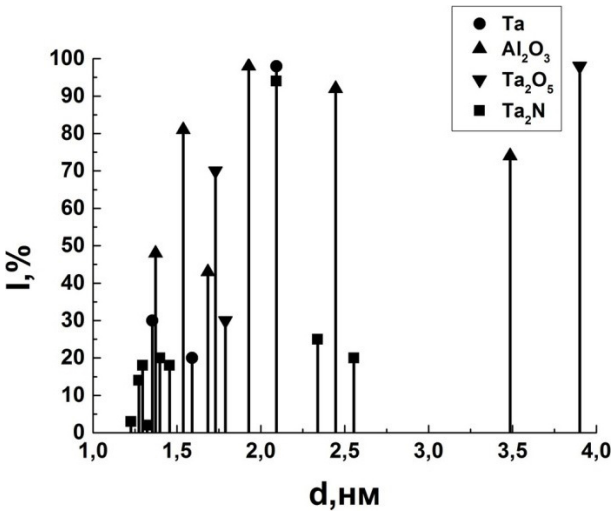


Рис. 1. *Рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала с массовым соотношением НП Al : Ta_2O_5 = 2 : 1*

дуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала использовали рентгенофазовый анализ (РФА) [5, 6] с помощью дифрактометра «Дифрей 401».

Согласно полученным результатам РФА основной кристаллической фазой является нитрид тантала Ta_2N, а также были определены следующие фазы: металлический тантал (Ta) и корунд (Al_2O_3). На рисунке 1 представлена рентгенограмма продуктов сгорания в воздухе смесей нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала с массовым соотношением НП Al : Ta_2O_5 = 2 : 1. Из данной рентгенограммы видно, что рефлекс интенсивностью 100 % соответствует рефлексу интенсивностью 40,7 % фазы нитрида тантала и 33,5 % металлического тантала (международная картотека PDF № 260985).

Исходя из полученных данных ДТА, температура начала окислительного процесса для всех смесей намного выше комнатной температуры и составляет более 400 °C, поэтому исследуемые смеси непирофорны.

Экспериментально установлено, что в продуктах сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом тантала формируется кристаллическая фаза металлического тантала и нитрида тантала. По результатам РФА максимальный выход кристаллической фазы нитрида тантала составил 40,7 отн. %, а выход металлического тантала составил 33,5 отн. %.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», проект № 11.1928.2017/4.6.

Список литературы

1. *Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов.– Киев: Наук. думка, 1978.*
2. *Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Niobium. Jap. J. of applied physics, 1965.– V.64.– №5.– P.353–367.*
3. *Yongsheng Zhou, Pan Jin. Tantalum nitride nanowires: Synthesis and characterization // College of Chemistry and Materials Engineering, Anhui Science and Technology University, China. Materials Letters Volume 136, 1 December 2014.– P.168–170.*
4. *Уэндландт У. Термические методы анализа.– М.: Мир, 1978.– 218с.*
5. *Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.– М.: МГУ, 1976.– 232с.*
6. *Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires / Y.S. Kwon, A.A. Gromov, A.P. Ily in, G.H. Rim // Applied Surface Science, 2003.– V.211.– №1–4.– P.57–67.*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ ПРИ ГОРЕНИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ШИХТ В РЕЖИМЕ СВС

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

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

Интерметаллидные материалы занимают очень важную роль в современных технологиях. Например, они получили широкое распространение в качестве конструкционных материалов. Однако, ведется разработка методов получения новых функциональных интерметаллидных соединений ресурсоэффективными методами. Один из таких методов – это горение в режиме

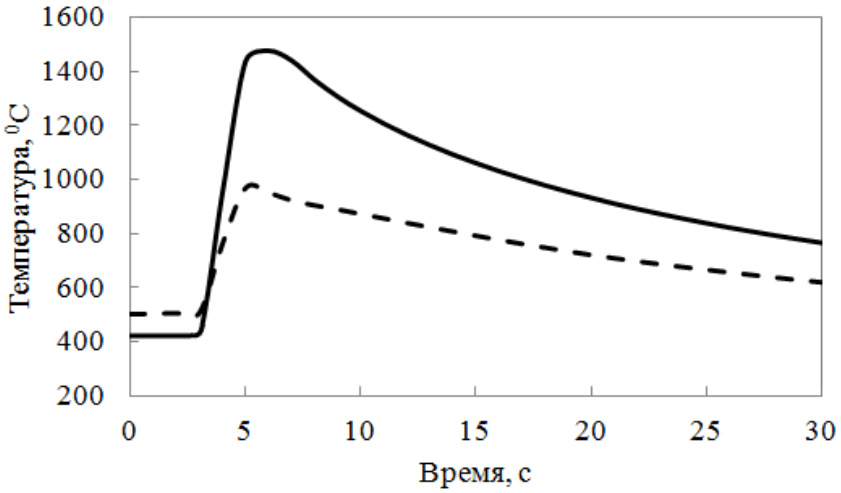


Рис. 1. *Термограмма СВ-синтеза интерметаллидных систем: — – Ni–Al; – – – Zr–Al*

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

СВС основан на способности ряда химических элементов и соединений вступать в экзотермическую реакцию, что обуславливает его экономическую эффективность [1, 2].

В рамках данной работы произведено сравнение горения в режиме СВС двух интерметаллидных систем на базе алюминидов: Zr–Al и Ni–Al. Экспериментально определены температурные режимы протекания синтеза в данных системах.

Так же стоит отметить, что рассматриваемые системы являются высоко экзотермическими и легко зажигаемыми. Эти факты позволяют использовать данные системы как запальные для синтеза редких и трудно зажигаемых соединений.

Шихта подготавливалась в обоих случаях по соотношению 1:1. Затем смесь исходных реагентов прессовалась при давлении 25 МПа в цилиндрические образцы диаметром 30 мм, после чего осуществлялся процесс синтеза в вакуумном СВС-реакторе.

Инициирование реакции осуществлялось подводом интенсивного импульса тепла с помощью вольфрамовой спирали. Запись температур производилась вольфрам-рениевыми термопарами на ПК через универсальный контроллер температур.

После прохождения волны горения по объему образцов они остывали до температуры окружающей среды. Далее синтезируемые образцы подвергались рентгенофазовому анализу для изучения состава.

На рисунке 1 представлены температурные распределения в волне горения при синтезе в вакууме интерметаллидных соединений на базе алюминидов циркония и никеля.

В результате проведенных исследований, установлено, что система на основе Ni и Al раньше вступает в СВ-синтез, чем система на основе Zr и Al. Так же, максимальные температуры, развиваемые в волне горения, наблюдаются в шихте Ni и Al.

При синтезе алюминидов циркония инициирование реакции осуществляется при температуре около 500 °C и развивается до температуры около 1000 °C. При синтезе алюминидов никеля – чуть более 400 °C и более 1400 °C, соответственно.

Таким образом, определены основные отличия в температурных режимах синтеза алюминидов циркония и алюминия. Установлено, что обе системы возможно использовать как запальные для синтеза трудно зажигаемых систем.

Список литературы

1. *Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. АН. Сер. хим, 1997.– №1.– С.8–32.*
2. *Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение.– М.: Тороус пресс, 2007.– 336с.*
3. *Алюминиды / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин; ред. Г. В. Самсонов.– Киев: Наук. думка, 1965.– 244с.*

СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ФТОРАММОНИЙНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИРКОНА

Ш.М. Шарафеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sms4@tpu.ru

В настоящее время наблюдается значительный интерес к керамическим жаростойким пигментам на основе фазы силиката циркония $ZrSiO_4$ из-за их химической устойчивости к действию силикатных расплавов, а также высокой огнеупорности. В настоящее время цирконовые пигменты получают в основном на основе синтетического сырья, в связи с этим исследуются процессы синтеза фазы циркона при помощи золь-гель методов [1], а также твердофазного синтеза из оксидов [2]. Недостатком данных методов является их значительная дороговизна.

Альтернативой данным методам является использование в качестве исходного сырья распыленного в плазме природного цирконового концентрата [3], при этом происходит очищение его от легколетучих примесей, а также диссоциация минерала циркона на оксид циркония и оксид кремния [4]. Образующийся при этом кремнезем может быть легко удален из системы при помощи фтораммонийной обработки, что обеспечит дополнительную активацию минеральной системы в твердофазных реакциях и процессах массопереноса. Подобная активация структуры плазменнодиссоциированного циркона (ПДЦ) позволит интенсифицировать процессы синтеза керамических пигментов на основе фазы силиката циркония, что значительно снизить себестоимость выпуска продукции.

В качестве исходного материала использовался плазмообработанный цирконовый концентрат марки КЦЗ, в качестве фторирующего агента – гидродифторид аммония (ГДФА). В основе расчета компонентных составов шихт для фторирования ПДЦ лежит реакция взаимодействия между ГДФА и оксидом кремния по реакции:

$$SiO_2 + 3NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

Взаимодействие ПДЦ с ГДФА проводилось с участием расплавленного фторирующего агента при температуре 180 °С. Сублимационная очистка продуктов реакции от гексафторосиликата аммония проводилась при 400 °С. В качестве солей хромофоров были использованы реагенты – кобальт азотнокислый шестиводный и железо сернокислое семиводное (соли вводились в расчете на CoO и Fe_2O_3 в количестве 1–3 %), которые осаждались водным раствором аммиака в суспензии минеральных порошков с последующей отмывкой осадков и сушкой. Образцы пигментов формовались методом полусухого прессования и обжигались при температурах 1300–1500 °С с выдержкой 4 часа. Вещества анализировались методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3М), растровой электронной микроскопии (JEOL JSM 6000), а также методом синхронного термического анализа (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter).

Голубая окраска пигментов на основе кобальта характеризуется слабой интенсивностью и значительной неоднородностью. Это обусловлено тем, что при обжиге данных пигментов даже при 1500 °С не происходит значительного образования фазы циркона, что затрудняет вхождение хромофора в решетку-акцептор из-за большого количества остаточного моноклинного оксида циркония, растворимость оксида кобальта в котором весьма незначительная.

Цирконовые пигменты с оксидом железа имеют интенсивную коричневую окраску, при этом наблюдается высокий выход фазы циркона. Частично обескремненные с помощью ГДФА образцы имеют двухфазный состав – моноклинный диоксид циркония и силикат циркония. Вероятно, присутствие оксида железа в системе приводит к дополнительной интенсификации реакции образования циркона из соответствующих оксидов, что подтверждается в [5].

Синтез пигментов на основе продуктов фтораммонийной обработки ПДЦ может протекать по-разному в зависимости от используемого хромофора. Предпочтение при выборе ионов хромофоров следует отдавать тем соединениям, присутствие которых в системе ZrO_2–SiO_2 будет способствовать образованию фазы силиката циркония.

Список литературы

1. *Veytizou C, Quinson J.F., Jorand Y. // J. Europ. Ceram. Soc., 2002.– №22.– P.2901–2909.*
2. *Spearing D.R., Huang J.Y. // J. Am. Ceram. Soc., 1998.– V.81.– №7.– C.1964–1966.*
3. *Rendtorff N.M., Suarez G., Conconi M.S. et al. // Procedia Materials Science, 2012.– V.1.– №1.– P.337–342.*
4. *Попов А.В., Сергеев В.Н. Худайбергенов Г.Ж. // Вестник Омского ун-та, 2010.– №4.– С.66–69.*
5. *Cappeletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilardoni S. // J. Europ. Ceram. Soc., 2005.– №25.– P.911–917.*

БИОКЕРАМИКА КОМПОЗИТНОГО ZrO_2/ГАП СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННАЯ РЕАКЦИОННЫМ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

О.О. Шичалин[1,2], А.А. Белов[1,2], А.Д. Номеровский[1], В.О. Главинская[1]

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.К. Папынов

[1]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

[2]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159, oleg_shich@mail.ru

Инертность к биологической среде, химическая и коррозионная стойкость, а также высокие прочностные характеристики ZrO_2 керамики позволяют успешно использовать ее в качестве биокерамических имплантатов инертного типа. Однако, в виду существенного различия физико-химических свойств ZrO_2 биокерамики и костной ткани, в биоорганической среде происходит экранирование процессов остеоинтеграции, которые отвечают за анатомическую взаимосвязь между живой костью и поверхностью имплантата. Решение указанной проблемы предусматривает настоящее исследование за счет придания биосвойств ZrO_2 керамики, путем допирования гидроксиапатитом (ГАП), а также за счет формирования ее развитой микроструктуры, что стимулирует адаптацию костно-керамического имплантата на ее основе.

В работе предложен оригинальный способ реакционного искрового плазменного спекания (р-ИПС) биосовместимой с живыми тканями керамики композитного состава ZrO_2/ГАП различной пористости (в диапазоне размера пор от 1–100 мкм и более) и высокой конструкционной прочности (прочность при сжатии ~400 МПа). Уникальность подхода заключается в формировании биоактивной фазы (гидроксиапатита) в составе керамики за счет химической реакции «*in situ*» инициируемой в момент ИПС консолидации порошка ZrO_2, предварительно допированного реакционной смесью различного количественного соотношения (15 и 50 масс.%). Уравнение реакции между компонентами реакционной смеси, протекающей («*in situ*») в момент ИПС консолидации порошка ZrO_2:

$$10CaCO_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 10CO_2 + 8H_2O + 12NH_3$$

При этом в работе изучен эффект деструкции кристаллического ГАП, образующегося «*in situ*» в объеме ZrO_2 керамики при р-ИПС, определены продукты разложения и представлены

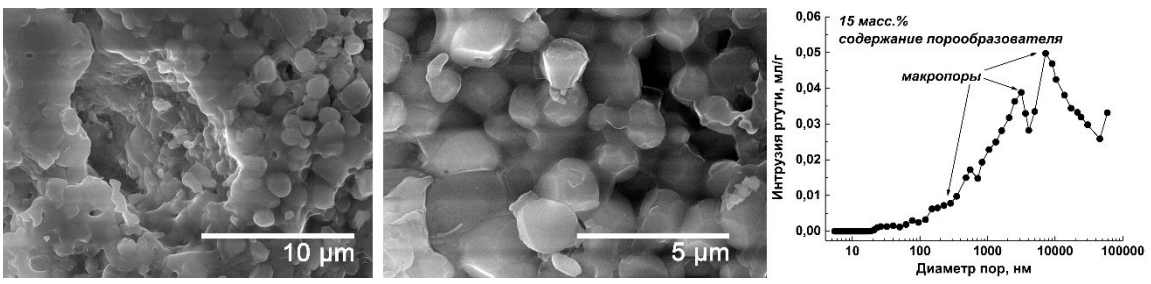


Рис. 1. *РЭМ-изображения и порограмма образца пористой композитной ZrO_2/ГАП биокерамики (допированной 15 масс.% ГАП и 15 масс.% порообразователя), полученной р-ИПС «in situ» способом*

уравнения возможных конкурирующих реакций. Описан способ усовершенствования (развития) пористой структуры получаемой ИПС методом биокерамики за счет использования порообразующего компонента (технического углерода). Исследовано влияние количества вводимого углеродного темплата (2, 5, 10 и 15 вес.%) на структурные и прочностные параметры получаемой керамики.

Предлагаемый нестандартный подход обеспечивает создание новой ZrO_2 керамики включающей в состав биоактивные компоненты, которая обладает уникальными структурными и механическими характеристиками, является незаменимой для костно-керамических имплантатов, которые способны активизировать процессы остеогенеза при восстановлении дефектов костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-177.2017.3).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

О.И. Юхновец
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А.И. Максимов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5, iuhnovec@gmail.com

При проектировании устройств необходимо учитывать, что каждый материал обладает собственными свойствами и ограничениями в применении. Для создания многофункциональных наносистем необходимо интегрировать целый ряд материалов [1].

На сегодняшний день, гетероструктуры для фотокатализа играют важнейшую роль в производстве устройств для очистки воды благодаря гораздо большей эффективности по сравнению с гомогенными фотокатализаторами. На фоне других полупроводниковых фотокатализаторов, оксид цинка выделяется множеством интересных свойств. Однако, не смотря на отличную эффективность и стабильность, применение фотокатализаторов на основе оксида цинка ограничивают большая ширина запрещенной зоны (3,37 эВ) и высокая скорость рекомбинации [2]. Изготовление наногетероструктур направлено на увеличение поглощения света в активном материале, сдвиг поглощения в видимую область спектра, подавление рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда.

В простейшем случае, механизм фотокатализа можно описать следующим образом. Органическая молекула вступает в контакт с поверхностью фотокатализатора. В присутстви светового излучения на поверхности полупроводника происходит серия окислительно-восстановительных реакций, органическая молекула изменяется.

В рамках этой работы мы рассмотрели синтез наногетероструктур ZnO/Ag_2O, ZnO/CuO, ZnO/Fe_2O_3. Все образцы были получены методом химического соосаждения. В качестве прекурсора для синтеза оксида цинка использовался ацетат цинка ($Zn(O_2CCH_3)_2$). Для синтеза оксидов серебра, меди и железа соответственно использовались $AgNO_3$, $Cu(SO_4)_2$, $Fe(NO_3)_3$. В типичном процессе синтеза, порошок оксида цинка диспергировался в дистиллированной воде. Затем в суспензию добавлялся прекурсор для получения другого оксида, и раствор оставляли на 1 час в условиях полной темноты и при постоянном перемешивании. Полученные порошки тщательно промывали методом центрифугирования и высушивали.

Для получения данных о размерах и морфологии, образцы анализировались методом атомно-силовой микроскопии. Результаты показали, что размеры частиц достигают 100–120 нм. Также, были получены спектры поглощения наногетероструктур ZnO/Ag_2O, ZnO/CuO, ZnO/Fe_2O_3. Спектры указывают, что материалы поглощают свет практически во всем видимом диапазоне, в отличие от чистого оксида цинка, пик поглощения которого приходится на ультрафиолетовую часть спектра. Такие результаты позволили нам повысить эффективность фотокатализа в 3–4 раза по сравнению с использованием чистого оксида цинка.

Проверка фотокаталитической активности наногетероструктур и оксида цинка осуществлялась с использованием ультрафиолетовой лампы

(0,07 Вт/см^2). Все эксперименты происходили по следующей схеме: 100 мг фотокатализатора растворялись в 10 ppm растворе метилоранжа и помешивались 1 час при полном отсутствии света для достижения равновесия адсорбции-десорбции. Фотокаталитическая реакция протекала при комнатной температуре и атмосферном давлении. Оптические спектры поглощения снимались через каждые 10 минут для оценки изменения концентрации красителя. При заборе жидкости ее помещали в центрифугу для удаления частиц фотокатализатора. Эта процедура проводилась во избежание влияния спектра частиц на форму и интенсивность спектра красителя и позволила корректно оценить фотокаталитическую активность образцов.

Наилучшие результаты показал образец ZnO/Ag_2O. Концентрация метилоранжа в присутствии этого фотокатализатора уменьшилась в 10 раз уже за 40 минут облучения. Таким образом, в работе была продемонстрирована методика синтеза наногетероструктр и их применение в качестве фотокатализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта-Российского научного фонда (проект №17-79-20239).

Список литературы

1. *XuSh., WangZh.L. // NanoRes., 2011.– V.4.– №11.– P.1013–1098.*
2. *Лашкова Н.А., Максимов А.И., Рябко А.А., Мошников В.А., Теруков Е.И. Синтезнаноструктур на основе оксида цинка для создания гетероструктурныхфотовольтаических элементов // ФТП, 2016.– Т.50(9).– С.1276–1282.*

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

В.И. Янушевский, М.А. Осипенко, Д.С. Харитонов, И.В. Макарова
Научный руководитель – к.х.н., зав. каф. ФКиАХ И.И. Курило

Белорусский государственный технологический университет
Беларусь, ул. Свердлова 13а, marikaosipenko@gmail.com, Kharitonov@belstu.by

Сплав алюминия АД31 широко используется в авиа- и машиностроении, в легкой промышленности и строительной индустрии. Несмотря на достаточно высокую устойчивость к негативному воздействию окружающей среды, благодаря своей гетерогенной структуре этот сплав склонен к питтинговой коррозии. Ингибирование коррозии сплавов алюминия – один из наиболее надежных способов их антикоррозионной защиты. В последнее время широко проводятся исследования ингибирующего действия молибдат- [1], ванадат- [2], перманганат-ионов [3] и их смесей на коррозию сплавов алюминия.

Целью исследований являлось изучение коррозионного поведения сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих растворах в присутствии перманганата калия.

Объектом исследований был сплав АД31. Использовали круглые образцы диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Предварительно их зачищали наждачной бумагой и далее химически подготавливали согласно ASTM D1730-09. Исследования проводили в 0,5 М растворе NaCl с добавлением 0,05; 0,005 и 0,0005 моль/дм^3 $KMnO_4$.

Все электрохимические исследования проводили на потенциостате Elins P40-X в трехэлектродной электрохимической ячейке. Весовые показатели коррозии определяли при выдерживании образцов в изучаемых растворах и их периодическом взвешивании по методике, детально описанной ранее [3]. Эффективную энергию активации определяли термокинетическим методом.

Установлено, что значения энергии активации анодного процесса в 0,5 М растворе NaCl составляют 95–140 кДж/моль при содержании $KMnO_4$ 0,0005 моль/дм^3 и 75–90 кДж/моль при содержании $KMnO_4$ 0,005 и 0,05 моль/дм^3, что характерно для процессов, протекающих с замедленной электрохимической стадией.

Весовые показатели коррозии сплава АД31, полученные в 0,5 М растворе NaCl при pH 3 без добавления и при содержании $KMnO_4$ 0,0005 моль/дм^3 в течение 600 ч коррозионных испытаний, показали, что наблюдается уменьшение массы образцов, обусловленное ионизацией электрохимически активных компонентов

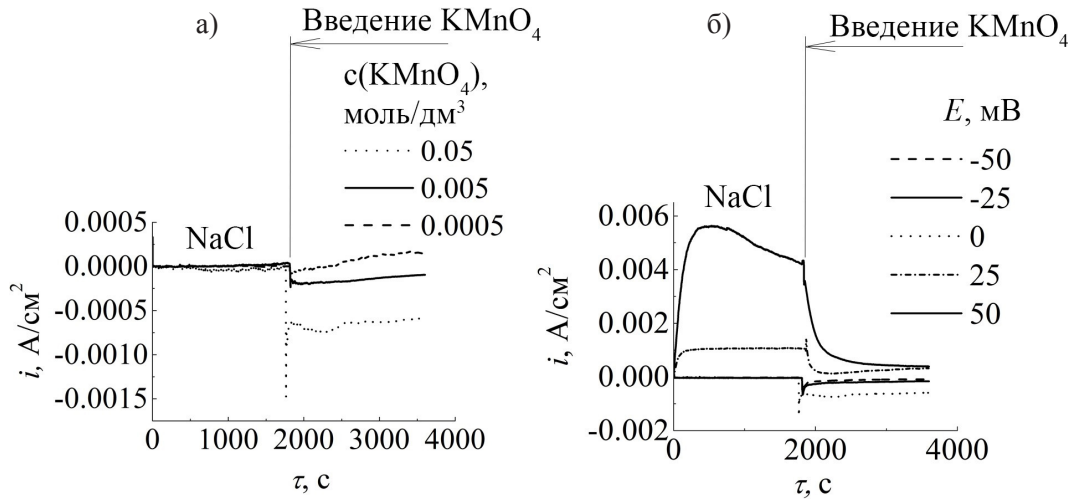


Рис. 1. *Катодные и анодные хроноамперограммы в 0,5 М NaCl а – при бестоковом потенциале; б – в 0,05 М $KMnO_4$*

сплава. В растворах, содержащих 0,005 и 0,05 моль/дм^3 $KMnO_4$, наблюдается увеличение массы образцов, обусловленное формированием на поверхности сплава конверсионного марганецсодержащего покрытия.

Для изучения влияния перманганата калия на процесс коррозии сплава алюминия АД31 были сняты хроноамперограммы при значениях потенциала ±25, ±50 мВ и при бестоковом значении потенциала в течение часа. В 0,5 М раствор NaCl после 30 мин фиксирования кривой вводилась порция перманганата калия такая, чтобы после смешения получить концентрацию $KMnO_4$ 0,05, 0,005 и 0,0005 моль/дм^3. На рис. 1 показаны катодные и анодные хроноамперограммы при всех исследуемых потенциалах.

В начальный момент времени при бестоковом потенциале (рис. 1, а) и потенциалах –25 мВ и –50 мВ в присутствии NaCl значение тока практически не меняется. При анодной поляризации сплава в течение 10 минут наблюдается увеличение плотности тока до 5,5 мА/см^2 (рис. 1, б), а далее его значение выходит на плато. При введении $KMnO_4$ в раствор NaCl наблюдается небольшой пик тока, а затем и далее в течение нескольких секунд его значение резко падает. Проведенные исследования позволяют сделать вывод об эффективности использования перманганата в качестве ингибитора коррозии сплава алюминия АД31 в кислых средах.

Список литературы

1. *Lopez-Garrity O., Frankel G.S. // Journal of The Electrochemical Society, 2014.– V.161.– P.C95–C106.*
2. *Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Wrzesinska A., Zharskii I.M. // Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 2017.– V.48.– P.646–660.*
3. *Осипенко М.А., Янушевский В.И., Харитонов Д.С., Макарова И.В., Курило И.И. // Вестник технологического университета, 2017.– Т.20.– №23.– С.5–9.*

Секция 2 Химия и химическая технология органических веществ и материалов

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) И СЕРЕБРА (I): НОВЫЕ ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.В. Артемьев

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

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений современной химии является разработка рациональных методов синтеза соединений, обладающих выдающимися люминесцентными свойствами. Такие соединения являются ключевыми для создания функциональных материалов, широко применяемых в качестве эмиттеров в OLED устройствах, сенсибилизаторов для солнечных батарей, разнообразных сенсоров, меток для биологических систем.

Особый интерес в качестве люминофоров представляют комплексы комплексов металлов подгруппы меди. Последнее десятилетие эти соединения привлекают значительное внимание во всем мире как альтернативная замена применяемым сейчас люминофорам на основе соединений платиновых металлов. Выгодным отличием комплексов подгруппы меди является их богатое структурные разнообразие, а следовательно и широкий диапазон проявляемых эмиссионных свойств, легко «настраиваемых» путем варьирования природы лигандного окружения. Кроме того, комплексы меди (I) и серебра (I) часто демонстрируют термо-активированную флюоресценцию (TADF), которая теоретически позволяет добиться 100 % квантовой эффективности в OLED устройствах третьего поколения. Другой важной особенностью комплексов металлов подгруппы меди является часто проявляемый ими термо- и механохромизм люминесценции – высоко-востребованные свойства для создания «stimuli-responsive» материалов, имеющих люминесцентный отклик на температурное и механическое воздействие. Такие материалы могут быть использованы, например, для детекции перепадов температуры или механических повреждений, создания ячеек памяти и т.д.

В докладе будут представлены:

- люминесцентные комплексы меди (I) на основе трис(2-пиридил)фосфина и подобных лигандов;
- структурно беспрецедентные комплексы серебра (I) с трис(2-пиридил)фосфином;
- ярко-люминесцирующие медь-иодидные координационные полимеры;
- механохимический синтез молекулярных комплексов и координационных полимеров на основе CuI;
- термо-, механо- и вапохромизм люминесценции в комплексах меди (I) и серебра (I) с P,N-лигандами.

ШИРОКИЙ СПЕКТР ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРКАСНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ

О.И. Яровая[1,2]

[1]Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

[2]Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, ooo@nioch.nsc.ru

Природные соединения сыграли и продолжают играть выдающуюся роль в создании новых лекарств и развитии фармацевтической промышленности во всем мире. Использование природных структурных блоков в синтезе биологически активных агентов – одно из самых популярных направлений современной химии природных соединений. Нами показано, что соединения, имеющие в своём остове одну или две иминогруппы и фрагмент камфоры, проявляют выраженную активность против вирусов гриппа А [1, 2]. В рамках выявления соединения лидера, была синтезирована библиотека производных на основе природной (+)-камфоры, проведено исследование связи структура-активность [3]. Наиболее перспективное соединение, названное нами Камфецин, проявляет широкий спектр активности против вирусов гриппа, действуя на ранней стадии вирусной репликации [4]. Разработаны и валидированы методики количественного определения агента в биологических средах [5], проведено глубокое изучение механизма противовирусного действия.

Использование в качестве исходного соединения природного бициклического спирта (–)-борнеола позволило синтезировать библиотеку сложноэфирных производных, содержащих насыщенных N-гетероциклические фрагменты в своих остовах. Указанные производные, наряду с выраженной активностью против вирусов гриппа [6], проявляют высокую активность в отношении вируса оспы и вируса Марбург [7].

Нами проведено подробное изучение связи синтезированных агентов с проявляемой активностью, выявлены ключевые фармакофорные группы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-03-00271 А.

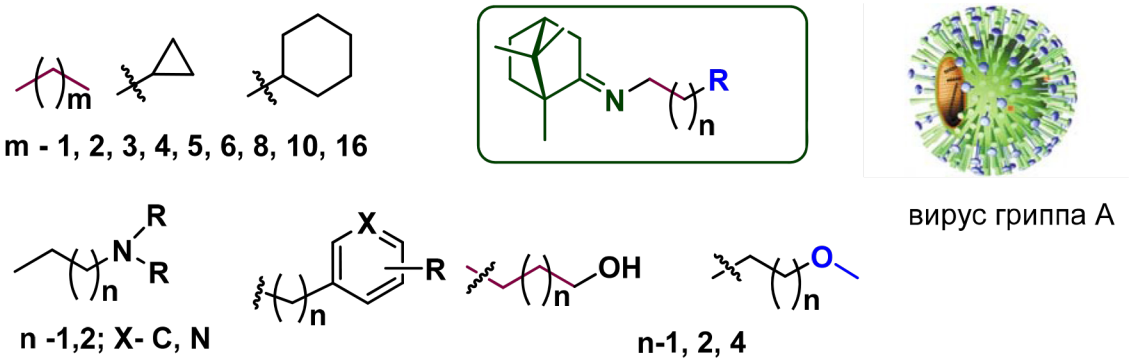


Рис. 1.

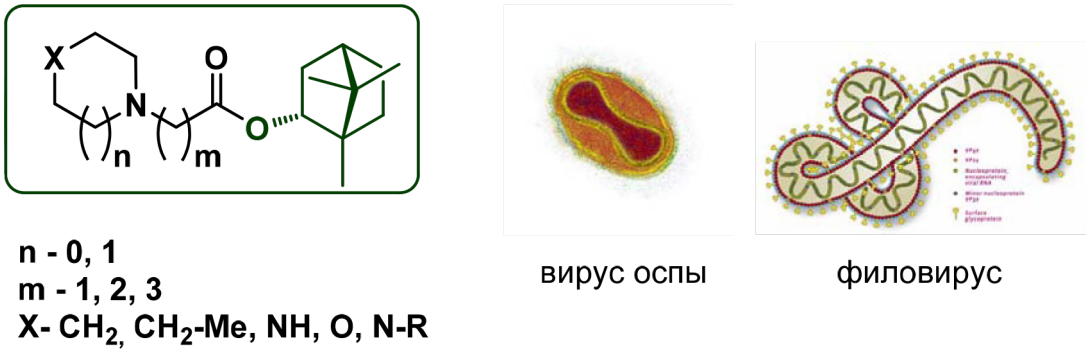


Рис. 2.

Список литературы

1. *Sokolova A.S., Yarovaya, O.I. Shernyukov, A.V. Pokrovsky, M.A. Pokrovsky, A.G. Lavrinenko, V.A. Zarubaev, V.V. Tretiak, T.S. Anfimov, P.M. Kiselev, O.I. Beklemishev, A.B. Salakhutdinov N.F. Bioorg. Med. Chem., 2013.– 21.– 6690.*
2. *Sokolova A.S., Yarovaya, O.I. Korchagina, D.V. Zarubaev, V.V. Tretiak, T.S. Anfimov, P.M. Kiselev, O.I. Salakhutdinov N.F. Bioorg. Med. Chem., 2014.– 22.– 2141.*
3. *Sokolova A.S.; Yarovaya O.I.; Shernyukov A.V.; Gatilov Yu.V.; Razumova Yu.V.; Zarubaev V.V.; Tretiak T.S.; Pokrovsky A.G.; Kiselev O.I.; Salakhutdinov N.F. Eur. J. Med. Chem., 2015.– 105.– 263.*
4. *Zarubaev V.V., Garshinina A.V., Tretiak T.S., Fedorova V.F., Shtro A.A., Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Salakhutdinov N.F. Antivir Res., 2015.– 120.– 126.*
5. *Rogachev A.D., Yarovaya O.I., Ankov S.V., Khvostov M.V., Tolstikova T.G., Pokrovsky A.G., Salakhutdinov N.F. J. of Chromatography B, 2016.– 1036–1037, 136–141.*
6. *A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, M.D. Semenova, A.A. Shtro, I.R. Orshanskaya, V.V. Zarubaev, N.F. Salakhutdinov Med. Chem. Commun., 2017.– 8(5).– 960–963.*
7. *A. Kononova, A. Sokolova, S. Cheresiz, O. Yarovara, R. Nikitina, A. Chepurnov, A.G. Pokrovsky, N. Salakhutdonov Med. Chem. Commun., 2017.– V.8.– №12.– P.2233–2237.*

СИНТЕЗ ТИМИН СОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРА ПНК НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА

А.С. Абдельбаки[1,2], И.А. Прохоров[1], В.И. Щвец[1], Ю.Г. Кириллова[1]

[1]Московский технологический университет
119571, Россия, Москва

[2]Университет Фаюма
63514, Египет, Фаюм, ahmed.abdelbaki@yandex.ru

Пептидно-нуклеиновые кислоты (ПНК) [1] являются миметиками ДНК, которые в отличие от них не содержат ни фосфатных, ни углеводных компонентов, состоящий из N-2-аминоэтилглициновых единиц (aeg-ПНК). Гетероциклические нуклеиновые основания пуринового и пиримидинового рядов связаны с остовом карбоксиметильным линкером. «Классические» ПНК содержат природные нуклеиновые основания и поэтому способны к связыванию с комплементарными последовательностями ДНК (РНК) через классические Уотсон-Криковские взаимодействия оснований с высоким сродством и высокой специфичностью последовательности для диагностики и регуляции генов [2]. Aeg-ПНК являются биологически и химически устойчивыми по сравнению с другими аналогами нуклеиновой кислоты. Их выдающиеся гибридизационные свойства, наряду с высокой химической и биологической стабильностью, привлекли внимание многих областей науки, включая биоорганическую химию, открытие лекарств, молекулярную биологию, генетическую диагностику, пребиотическую эволюцию, а также материаловедение [3].

Основная задача нашего исследования заключалась в оптимизации методов получения ахиральный мономера ПНК на основе глицина и наработке их в препаративных количествах, достаточных для проведения дальнейшей олигомеризации на твердой фазе.

Нами был проведен синтез мономера «классических» ПНК на основе глицина (схема 1). Гидрохлорид метилового эфира глицина 2 был получен из глицина 1 действием тионилхлорида в метаноле, взаимодействие 2 с (третбутилокси) пирокарбонатом в присутствии гидрокарбонат натрия приводило к образованию Boc-защищенного метилового эфира глицина 3. Реакцией последнего с 2-нитробензолсульфонил хлоридом в присутствии триэтиламина получали Ns-производное метилового эфира глицина 4. Boc-этаноламин 5 получали восстановлением 3 действием $LiAlH_4$ в ТГФ. Реакция Мицунобу между спиртовой компонентой 5 и Ns-производным глицина 4 («кислотная» компонента) приводила к образованию полностью защищенного псевдопептида 6. Тиолизом псевдопептида 6 получали вторичный амин 7. Ацилирование амина 7 бромацетилбромидом в присутствии триэтиамина давало бромацетамидное произовдное 8. Последующее алкилирование тимина бромацетамидным

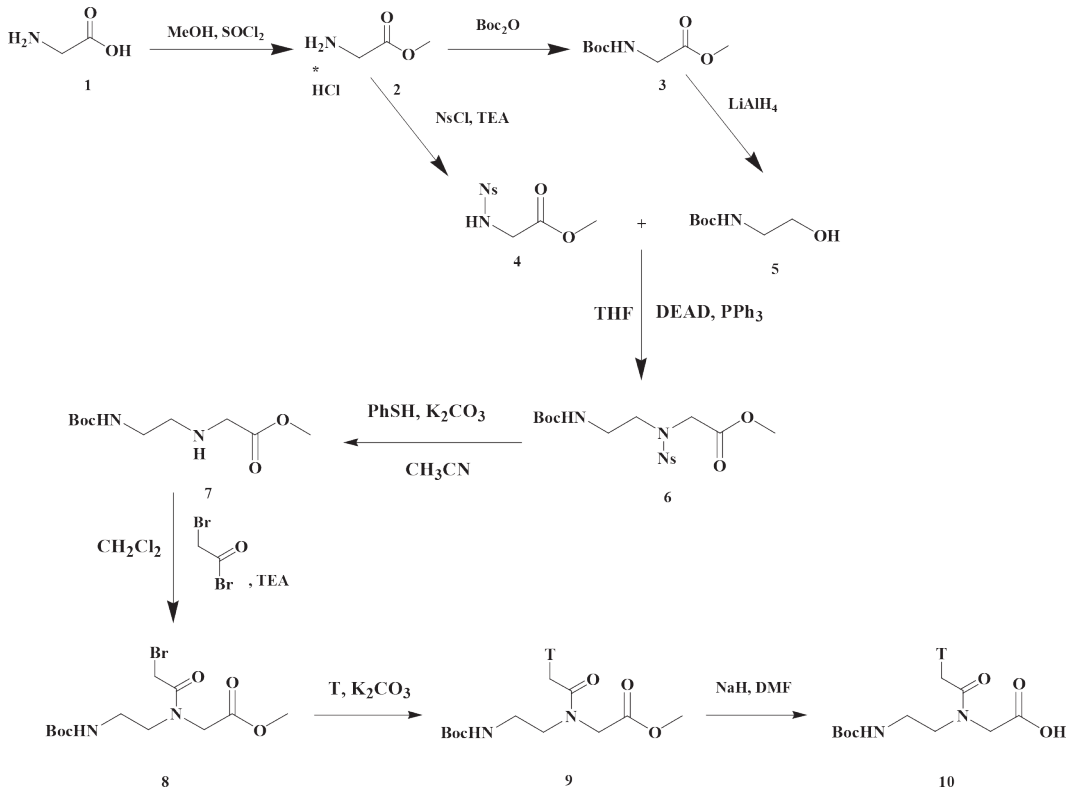


Схема 1.

производным 8 приводило к образованию полностью защищенного тиминсодержащего мономера 9. Удаление метильной защиты действием 2 М NaOH давало Boc-защищенный тиминовый дейтерированный aeg-мономер 10.

Список литературы

1. *Nielsen P.E.; Egholm Berg M.R.H. and Buchardt O. Science, 1991.– 254.– 1497.*
2. *Corradini R.; Sforza S.; Tedeschi, Totsingan T.F.; Manicardi A. and Marchelli R. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2011.– 11.– 1535–1554.*
3. *Nielsen P.E. Letters in Peptide Science, 2003.– 10.– 135.*

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ МОНОСАХАРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Г.М. Абдуллина
Научный руководитель – к.х.н., доцент И.С. Черепанов

Удмуртский государственный университет
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская 1, cherchem@mail.ru

Одним из основных методов конверсии углеводов является их термодеструкция, которая существенно ускоряется в присутствии аминокомпонентов, при этом большинство работ по данной проблеме относится к классическим условиям реакции Майяра, в то время как реализация процессов в неводных и смешанных системах с применением ариламинов позволяет в ряде случаев оптимизировать условия синтеза и получать ряд новых продуктов [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты по изучению процессов взаимодействия D-глюкозы с п-толуидином в среде осушенного этанола (98,5 %) в присутствии уксусной кислоты с целью оценки соотношения различных путей протекания углевод-аминной термодеструкции.

Процессы проводились термостатированием (80 °С) реакционной системы D-глюкоза

(0,002 моль) – п-толуидин (0,002 моль) в 20 мл этанола в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в колбах с обратным холодильником в течение 1,5 часа. Контроль за ходом реакций осуществлялся методом спектрофотометрии (спектрофотометр СФ-2000) и тонкослойной хроматографии (пластинки «Silufol»), для выделенных твердых продуктов снимались ИК-спектры (ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2201) и проводился элементный анализ (элементный анализатор Vario MICRO Cube»).

В отличие от дисахаридов [3], амино-карбонильные реакции моносахаридов протекают с образованием значительно меньшего количества полимерных циклических азотсодержащих продуктов, что подтверждается данными элементного анализа. Можно считать, что процесс протекает через образование на начальных стадиях аминоконъюгатов, которые были выделены и идентифицированы на основании анализа ИК-спектров, дальнейшие превращения протекают через ряд равновесий и необратимых процессов, включающих енольные формы, которые в итоге трансформируются в замещенные полимерные гетероциклические производные.

Ключевой стадией первичных процессов предполагается перегруппировка Амадори, образующийся продукт претерпевает последующие превращения с элиминированием ариламина [2] и образованием дезоксозонов, формирующих впоследствии структуру «браун»-продуктов.

Оценка интенсивности нарастания оптической плотности в области длин волн 400–420 нм показывает, что в исследуемой системе наблюдается достаточно высокая скорость меланоидинообразования. Повышенная активность может быть объяснена особым механизмом образования аминоконъюгатов на начальных стадиях: в процессе термостатирования исследуемой реакционной системы в отсутствие кислотного катализатора в течение первых 30 минут наблюдалось кипение раствора над твердой фазой, впоследствии происходило растворение последней и к моменту окончания измерений снова выпадал осадок, идентифицированный на основании температуры плавления и ИК-спектра как N-п-толилглюкопиранозиламин. В присутствии катализатора продолжительность начального периода оказывается меньше, но все же устойчиво наблюдается, вследствие чего нами был сделан вывод о гетерогенном гликозилировании [3] в принятых экспериментальных условиях, главной особенностью которого является зависимость скорости амино-карбонильных взаимодействий в первую очередь от конфигурации углевода; основность и, как следствие, нуклеофильность амина в данных условиях играет подчиненную роль и слабо влияет на скорость реакции [3]. Очевидно, что возможность протекания гетерогенного процесса дополнительно обеспечивается пониженной растворимостью реагентов (в первую очередь глюкозы) в этаноле.

Образующийся гликозиламин в дальнейшем претерпевает трансформацию в дикарбонильные редуктоны, среди которых, вероятно, преобладает 3-дезоксозон [4]. Можно считать, что последующие стадии протекают в соответствии с общепринятыми механизмами [4], при этом очевидно влияние растворителя и на заключительных этапах процессов, что будет детально изучено нами в дальнейшем.

Список литературы

1. *Jackson M., Appell M., Blackborn J. // Ind. Eng. Chem. Res., 2015.– Vol.54.– P.7059–7066.*
2. *Tawara J., Johnston J., Goodall M. // J. Agric. Food Chem., 1996.– Vol.44.– P.3983–3988.*
3. *Шульцев А.Л. N-гликозиды 4-аминостирола // Ж. общей химии, 2014.– Т.84.– С.242–248.*
4. *Staempfli A., Blank I., Fumeaux R., Fay B. // Biol. Mass Spectrom, 1994.– Vol.23.– P.642–646.*

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.Р. Амирханов, Е.С. Калеева
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н.Сапунов
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, rector@muctr.ru

На данный момент в связи с развитием идей зеленой химии ведется активная работа по замене традиционных продуктов нефтехимии на аналоги растительного происхождения. Одним из таких продуктов являются метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). МЭЖК могут являться полупродуктом для ряда товаров с высокой добавочной стоимостью, таких как сложные эфиры жирных кислот и полиолов, являющиеся аналогами применяемых в качестве моторных, противозадирных и гидравлических масел в авиационной промышленности [1].

В качестве полиола часто применяют пентаэритрит (ПЭ). Целью данной работы является разработка метода получения сложных эфиров пентаэритрита и кислот растительного происхождения из МЭЖК подсолнечного масла.

Процессы переэтерификации проводили в трехгорлой круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной термометрами, измеряющими температуру реакционной массы и паров, с отгоном низкокипящих продуктов (метанола). Скорость вращения вала перемешивающего устройства не превышала 600–800 об/мин.

В реакционный сосуд загружали определённые количества МЭЖК, затем добавляли при перемешивании расчётное количество пентаэритрита. Перед загрузкой катализатора реакционную массу вакуумировали для удаления следовых количеств влаги. За ходом процесса следили по количеству отгоняемого метанола, а также по конверсии самих МЭЖК. Количественно содержание МЭЖК в реакционной массе определяли с помощью метода газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 4000 Люкс» с пламенно-ионизационным детектором. Анализ отгона на содержание метанола проводился на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл» с катарометром на капиллярной колонке.

Исследовалась активность катализаторов основного типа. Применялись такие катализаторы, как метилат калия, метоксид кальция, оксид кальция, калиевый алкоголят пентаэритрита. Наиболее эффективными оказались метилат калия и алкоголят пентаэритрита. Результаты опытов с вышеуказанными катализаторами представлены в таблице 1.

Также в работе показана возможность использования в качестве источника жирных кислот глицеринового слоя. Глицериновый слой (ГС)-отход производства МЭЖК, содержащий до 40 масс. % солей жирных кислот, а также глицерин и метанол. Для получения жирных кислот ГС нейтрализовали водным раствором соляной кислоты. Выделенные жирные кислоты отправляли на стадию этерификации. Катализатором этерификации выступала п-ТСК. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Таким образом, были предложены методы получения синтетических смазочных масел на основе производных жирных кислот и пентаэритрита. Наиболее эффективным катализатором

Таблица 1. Условия и результаты опытов с основными катализаторами

[Биодизель] : [ПЭ], моль/моль	Катализатор	Конц.кат-ра, % масс.	Выход CH_3OH, %	Конверсия БД, %
4 : 1	CH_3OK	2	20	20
8 : 1	CH_3OK	1,2	–	36
4 : 1	Алкоголят ПЭ	2	70	83
8 : 1	Алкоголят ПЭ	2	53	50

Таблица 2. Условия и результаты опытов по этерификации жирных кислот

$[H^+]$: [OH], моль/моль	Кислота	Конц.кат-ра, % масс	Конверсия кислоты, %
1 : 1	Смесь кислот ГС	1	90
2 : 1	Олеиновая	1,5	43

переэтерификации биодизеля в данном процессе оказался алкоголят пентаэритрита, позволяющий получить продукт с выходом порядка 70%. Также была доказана возможность использования в качестве сырья для производства смазочных материалов жирные кислоты глицеринового слоя-отхода производства биодизеля.

Список литературы

1. *Анисимов И.Г. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник.– М.: Техинформ, 1999.– С.165.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИС(3,4,5-ТРИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

Г.А. Аносова, А.А. Шалимов, А.С. Потапов, А.И. Хлебников
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Г.А. Аносова

[1]Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, altgtu@list.ru

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

Лиганды, содержащие два и более азольных цикла, являются хелатирующими лигандами. Подобные соединения могут использоваться в качестве прекурсоров для синтеза как мономолекулярных комплексов с ионами большинства металлов, так и координационных полимеров, получаемые при этом комплексы обладают широким спектром ценных свойств. Так установлено, что комплексы меди с бис-(3,5-пиразол-1- ил) пропаном проявляют супероксиддисмутазную (СОД) активность [1]. Кроме того, способность бис-(пиразол-1-ил) алканов образовывать хелатные комплексы с ионами металлов позволяет применять их в качестве сорбентов тяжелых металлов.

В ходе данной работе мы синтезировали ряд бис-(3,4,5-пиразол-1-ил)алканов, линекр между гетероциклами в которых содержит от 3 до 9 метиленовых групп.

Все производные получены по аналогичной схеме – реакцией 3,4,5-триметилпиразола с дигалогенпроизводныма алканов в среде KOH/ДМСО при 80 °С (схема 1). По данным ТСХ реакции завершались за 3–5 часов. Целевые про-

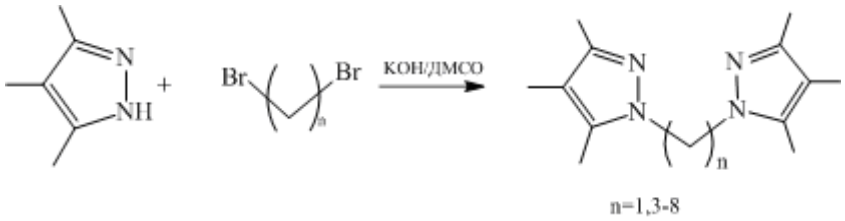


Схема 1.

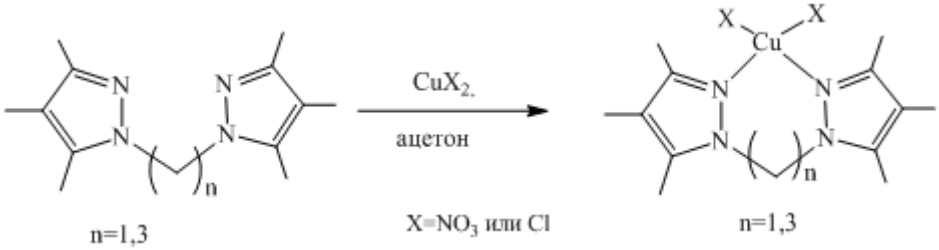


Схема 2.

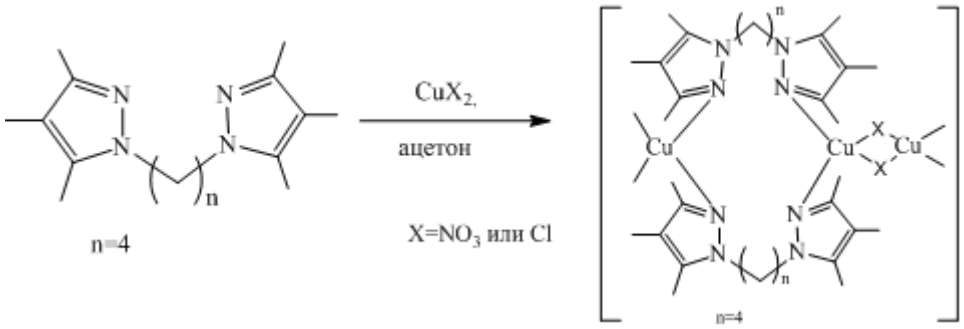


Схема 3.

дукты были получены с высокими выходами (75–90 %).

Кроме того, нами получены координационные соединения с ионами меди. Комплексы были синтезированы по реакции бис(3,4,5-пиразол-1-ил)алканов с солями меди (хлоридом и нитратом) (схема 2).

По данным рентгеноструктурного анализа бис-(3,4,5-пиразол-1-ил) метан и бис-(3,4,5-пиразол-1-ил) пропан образуют хелатные комплексы, в то время как бис-(3,4,5-пиразол-1-ил) бутан образует координационный полимер (схема 3).

Экспериментальное определение супероксиддисмутазной активности комплексов меди в неферментативной системе феназинметаскльфат-никотинамиддинуклеотид показало, что полученные в нашей работе координационные соединения обладают СОД-активностью.

Список литературы

1. *Potapov A., E. Nudnova, G. Domina, L. Kirpotina, M. Quinn, A. Khlebnikov, and I. Schepetkin, "Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase like activity of novel bis(pyrazole) – 2,2'-bipyridyl mixed ligand copper (II) complexes", Dalton Trans.– issue 23.– P.4488–4498.*
2. *J.L. Kane Jr., B.H. Hirth, B. Liang, B.B. Gourlie, S. Nahill, G. Barsomian. Ureas of 5-aminopyrazole and 2-aminothiazole inhibit growth of gram-positive bacteria/ // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2003.– Vol.13.– P.4463–4466.*
3. *A.S. Potapov, G.A Domina, A.I. Khlebnikov, V.D. Ogorodnikov. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // European Journal of Organic Chemistry, 2007.– P.5112–5116.*

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОГИДРАТОВ – ОДНО ИЗ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ ПРИ ТРАНСПОРТЕ ПО ТРУБОПРОВОДУ В ЗОНЕ АРКТИКИ

А.Г. Антонов
Научн. руководитель – к.б.н., доцент., с.н.с. Л.И. Сваровская

Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, sli@ipc.tsc.ru

В нефтяных дисперсных системах формирование гидратов происходит при реакции растворенного в нефти попутного газа с эмульгированной в нефти водой [1]. Газогидраты в природных условиях образуются при высоком давлении и низкой температуре при транспорте нефти по трубопроводу, проложенному в холодном подводном окружении арктической зоны [2, 3]. Гидраты представляют собой класс клатратных твердых соединений в которых каркас, образованный молекулами воды, заполнен газами либо легколетучими жидкостями (рис. 1) [4].

Полевые наблюдения показали, что некоторые потоки воды, газа и сырой нефти не образуют гидратов (hydrateplugs) даже в пределах термодинамических условий их образования [5]. Результаты позволяют предположить, что способность нефтей формировать газогидратные пробки может быть связана с продуктами метаболизма, которые образуются при биодеструк-

ции углеводородов нефти. В работе исследована вероятность образования газогидратов нативной и биодеградированных нефтей Ханты-Мансийского месторождения. Биодеградацию нефти проводили в водной среде. Изменение состава нефтей в процессе биодеградации углеводородов (УВ) исследовали методом ИК – спектрометрии. Определен компонентный состав сырой нефти (ХМ) и после биодеструкции в течение 30 (ХМ30) и 60 (ХМ60) суток. Для эксперимента были подготовлены обратные эмульсии В/Н с содержанием нефти 50 % масс. В работе исследованы переохлаждения, требуемые для образования гидрата метана и льда из эмульсий воды в нефти от +20 до –15 °С и давлении 12 МПа. Для каждой из эмульсий ХМ нуклеация гидрата метана была исследована на 24 образцах. Образование гидрата и льда регистрировалось по экзотермическим эффектам на линии охлаждения и по эндотермическим эффектом на линии нагрева. Эффекты, которые можно отнести к разложению гидрата метана были зарегистрированы только в экспериментах с биодеградированными нефтями. Образование гидрата в эмульсиях нативной нефти ХМ не зафиксировано. Таким образом, изменение состава нефти в результате ее биодеградации приводит к увеличению вероятности нуклеации гидрата и льда по сравнению с сырой нефтью.

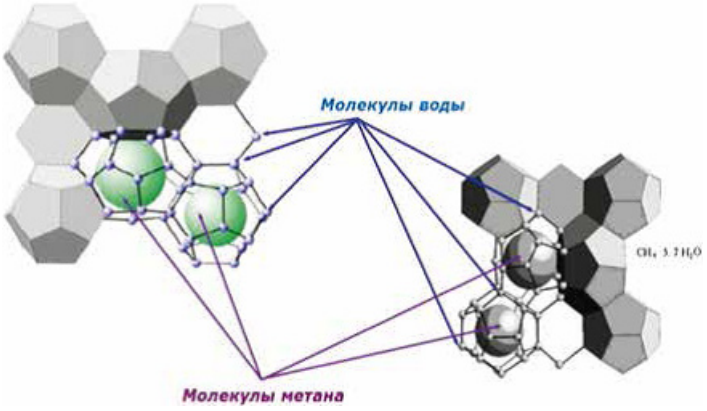


Рис. 1. *Схема молекулярного строения газогидратов (Из статьи А.М. Мастепанова, 2015)*

Исследование потенциала ИК-спектрометрического анализа уровня биодеградации и изменения физико-химического состава нефти является важным показателем склонности к образованию газогидратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-17-01085 2017-2019 г.г. «Кинетика образования и диссоциации газовых гидратов в нефтяных средах»

Список литературы

1. *Hammerschmidt E.G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines // Ind. Eng. Chem, 1934.– V.26.– №8.– P.851–855.*
2. *Perrin A., Musa O.M., & Steed J.W. (2013). The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. Chemical Society Reviews, 42(5), 1996-2015.*
3. *Borgund A.E., Høiland S., Barth T., Fotland P., Askvik K.M. Molecular analysis of petroleum derived compounds that adsorb onto gas hydrate surfaces // App. Geochem., 2009.– V.24.– P.777–786.*
4. *Мастепанов А.М. Газогидраты как энергоноситель будущего: достигнутые результаты, проблемы и предстоящие задачи // Экологический вестник России, 2015.– №4.– С.20–29.*
5. *Høiland S., Askvik K.M., Fotland P., Alagic E., Barth T., Fadnes F.J. Wettability of freon hydrates in crude oil/brine emulsions // Colloid Interface Sci., 2005.– V.287.– P.217–225.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Д.М. Бейсенов
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dmb10@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое практическое применение в органическом синтезе из-за их высокой реакционной способности в сочетании с благоприятным экологическим характером и коммерческой доступностью. Данные соединения часто применяются в органическом синтезе как реагенты для высокоселективных окислительных превращений сложных органических молекул [1].

Особенно интересны производные гетероциклических иодониевых солей, так как они обладают высокой стабильностью и часто находят применение в биологических исследованиях, например, дифенилениодоний хлорид (более известен как DPI). В частности, DPI является мощным гипогликемическим средством при дозе 4 мг/кг массы тела [2]. Получение, анализ структуры и изучение реакционных свойств данных соединений являются актуальными задачами на сегодняшний день.

Задачей нашего исследования являлась разработка методов синтеза циклических иодониевых солей, содержащих в себе имидазольный фрагмент и изучение их реакционной способности в реакциях синтеза полианнелированных гетероциклических систем.

На первом этапе нами была проведена реакция прямого окисления недорогим и экологически безопасным окислителем Oxone® в присутствии серной кислоты и гидрокарбоната натрия N-фенилзамещенного 2-иодимидазола.

С целью изучения его реакционной способности и синтеза новых производных нами была проведена реакция прямого замещения иода в полученной циклической иодониевой соли на серу в присутствии Cs_2CO_3 при нагревании [3].

Использование дешевых и доступных реагентов, высокие выходы, а также широкий ряд полученных продуктов позволяет рассматривать разработанный метод как новый подход к получению полианнелированных гетероциклов.

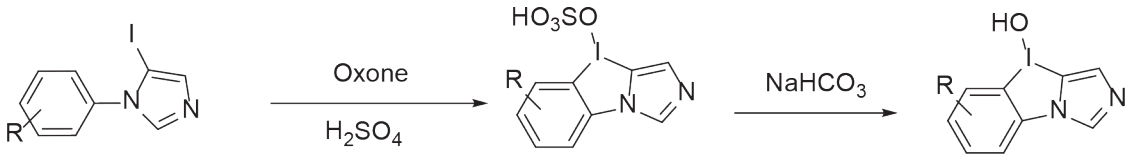


Схема 1.

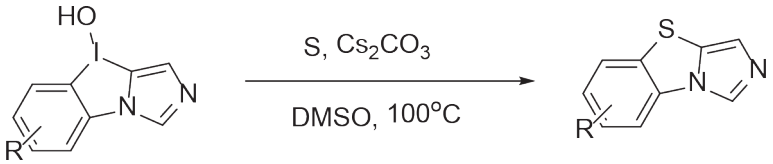


Схема 2.

Список литературы

1. *Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure, and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds; Wiley: Chichester (UK), 2013; A. Yoshimura, V.V. Zhdankin, Chem. Rev. 2016.– 116.– 3328–3435.*
2. *Postnikov P.S., Guselnikova O.A., Yusubov M.S., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. Preparation and X-ray Structural Study of Dibenziodolium Derivatives. J. Org. Chem., 2015.– 80.– 5783.*
3. *Ming Wang, Qiaoling Fan, Xuefeng Jiang. Transition-Metal-Free Diarylannulated Sulfide and Selenide Construction via Radical/Anion-Mediated Sulfur−Iodine and Selenium−Iodine Exchange, Org. Lett., 2016.– 18.– 5756−5759.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СТРОЕНИЯ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ С АЛЬФА-НАФТИЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

П.С. Бобров, А.В. Любяшкин
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Товбис
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
Россия

Ежегодно синтезируются новые производные пиразолов, которые проявляют различные виды биологической активности [1, 2].

Ранее нами был синтезирован ряд N-алкилзамещенных нитрозопиразолов с 2-нафтильным заместителем и аминопиразолов на их основе [3]. В настоящей работе впервые представлены результаты по получению N-этил-4-нитрозо-1H-пиразолов с 1-нафтильным заместителем, а также приведены их спектроскопические характеристики.

N-этилпиразолы с 1-нафтильным заместителем получали реакцией циклоароматизации изонитрозо-α-нафтоилацетона с этилгидразином в этиловом спирте (рис. 1). Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil марки ПТСХ-АФ-В (Россия) в системе этилацетат-толуол (1 : 2). При разделении продуктов реакции на хроматографической колонке были выделены изомерные N-этилпиразолы в виде масла и кристаллов зеленого цвета.

При записи ЯМР ^{1}H спектров (ДМСО-d6) твердого изомера обнаружены все соответствующие сигналы протонов молекулы с характерным спин-спиновым взаимодействием (рис. 2),

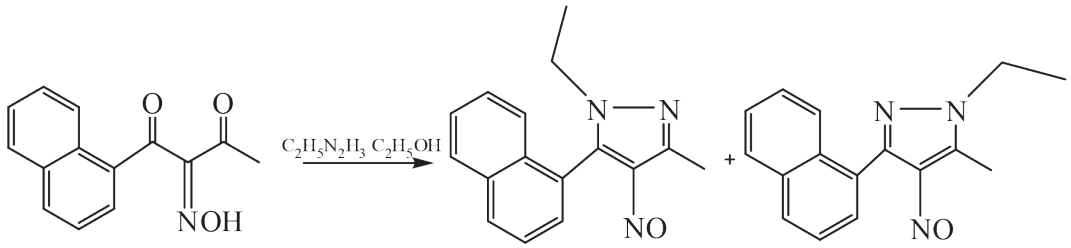


Рис. 1. *Схема синтеза N-этилпиразолов*

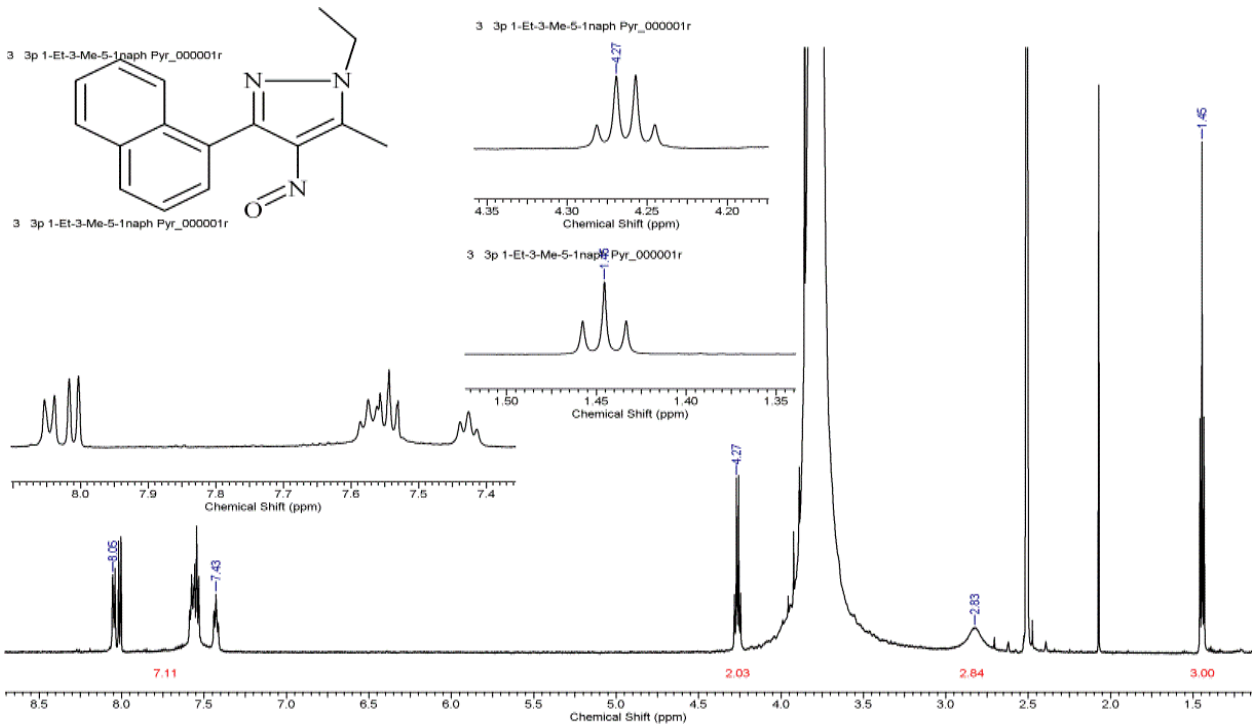


Рис. 2. *ЯМР ^{1}H спектр 1-этил-5-метил-3-(1-нафтил)-4-нитрозо-1H-пиразола*

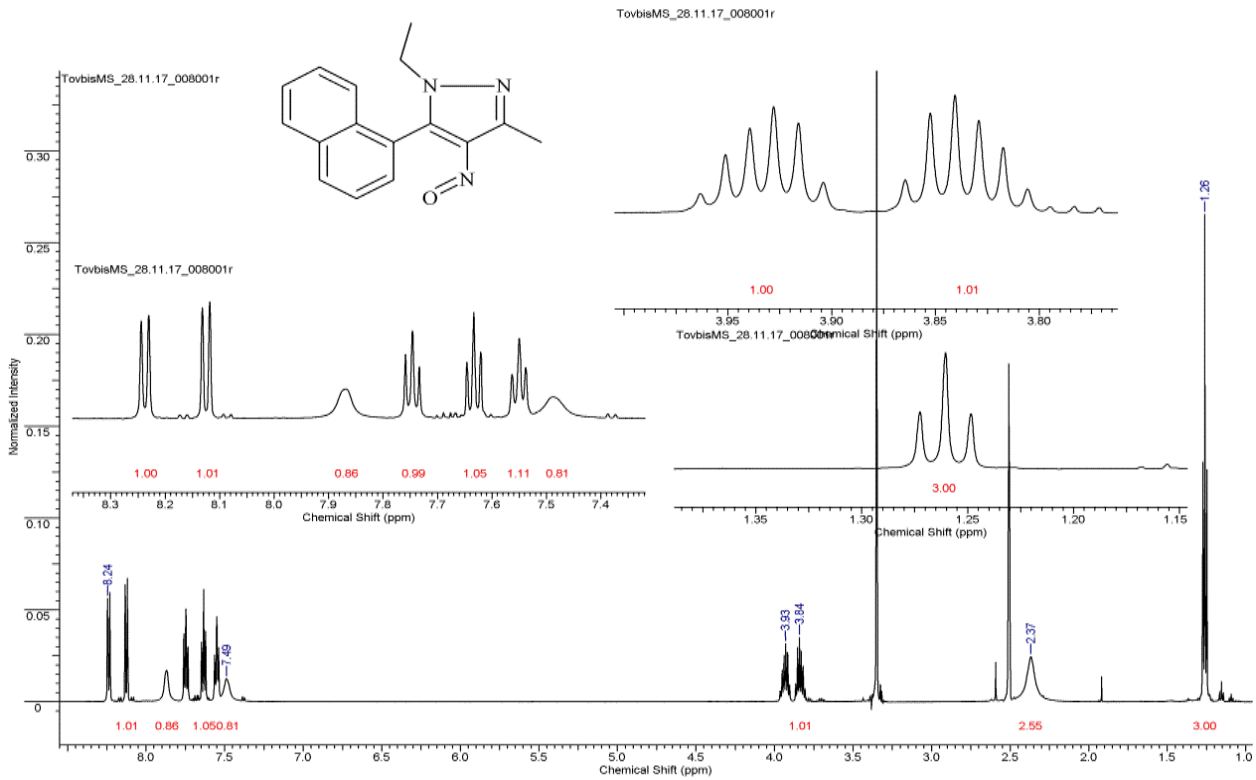


Рис. 3. *ЯМР ^{1}H спектр 1-этил-3-метил-5-(1-нафтил)-4-нитрозо-1H-пиразола*

δ, м.д.: 1,45 т (3H, CH3–CH2), 2,83 с (3H, CH3), 4,27 к (2H, CH2), 7,43–8,05 м (7H, Naph).

При записи ЯМР ^{1}H спектров (ДМСО-d6) жидкого изомера обнаружено явление разделения химических сдвигов сигналов протонов метиленовой группы в области 3,84 и 3,93 м.д. (рис. 3).

Также отмечено что сигналы данных протонов регистрируются не в виде квадруплетов, а в виде шестиконечных сигналов. Данное явление указывает на спин-спиновое взаимодействие метиленовой группы алкильного заместителя не только с соседней метильной группой, но и с протоном нафталинового кольца 8-го атома углерода, а также с соседним протоном метиленового заместителя.

Список литературы

1. *Alka C. // Int. J. ChemTech Res, 2011.– 3.– P.11–17.*
2. *Bonesi M. // Bioorg. Med. Chem. Lett, 2010.– 20.– P.1990–1993.*
3. *Любяшкин А.В. // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2010.– Т.4.– С.3–5.*

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ НА МИКРО- И МИКРО-МЕЗОПОРИСТОМ ЦЕОЛИТЕ Beta

С.В. Бубеннов[1], Д.В. Серебренников[1,2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.Г. Григорьева[1]

[1]Институт нефтехимии и катализа РАН

450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября 141, bubennov@list.ru

[2]Башкирский государственный университет

4500074, Россия, г.Уфа, ул. Заки Валиди 32

Димеры и тримеры амиленов применяются как компоненты моторных топлив, присадки, растворители, пластификаторы и др. [1].

Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикафосфатные (SPA-фосфорная кислота, нанесенная на природный или синтетический диоксид кремния), которые

характеризуются рядом серьезных недостатков: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации.

Среди цеолитсодержащих катализаторов в олигомеризации низших олефинов наиболее изучены пентасилы. Однако применение катализаторов на основе цеолита типа MFI с порами среднего размера 5,5 Å приводит к ограничению степени разветвления образующихся олигомеров, что сказывается на свойствах продукта. Кроме того, упомянутые микропористые цеолитные катализаторы быстро дезактивируются из-за блокирования пор высокомолекулярными олигомерами [2].

Таким образом, изучение возможностей цеолитных катализаторов в олигомеризации «легких» олефинов является актуальным и перспективным.

Целью настоящего исследования является разработка экологически безопасного способа олигомеризации фракции амиленов в присутствии микро- и микро-мезопористых цеолитов H-Beta.

В работе использовали фракцию амиленов, полученную из ОАО «Синтез-каучук» (г. Стерлитамак). В качестве катализаторов исследовали образцы цеолита H-Beta (мольное соотношение $SiO_2/Al_2O_3 = 40$) с микро- и микро-мезопористой структурой (H-Beta-ммм). Образцы H-Beta-ммм получены с помощью обработки цеолита H-Beta 100%-ым водяным паром (ТПО), раствором лимонной кислоты и комбинированием этих двух методов.

Олигомеризацию проводили в непрерывно вращающихся автоклавах при 80 °C. Массовое содержание цеолитного катализатора в расчете на исходную смесь изо-пентенов составляло 10 %.

Количественный анализ реакционной массы осуществляли методом газовой и газожидкостной хроматографии на хроматографах Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности и GC-2014 SHIMADZU с пламенно-ионизационным детектором. Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ^{1}H и ^{13}C-ЯМР-спектроскопии.

Установлено, что основными продуктами олигомеризации амиленовой фракции на всех изученных образцах являлись димеры и тримеры пентена. Микропористый цеолит HBeta в олигомеризации амиленов проявляет сравнительно высокую активность (суммарная конверсия олефинов 50–60 %). В составе олигомеров, полученных на цеолите H-Beta, содержатся преимущественно димеры (90–93 %). Образец H-Beta-ммм, прошедший ТПО, значительно уступает в активности остальным катализаторам (конверсия мономера 25 %) и позволяет получать, в основном, димеры. Образцы цеолита H-Beta-ммм (после обработки лимонной кислотой и полученный комбинированной обработкой) продемонстрировали наиболее высокую активность (конверсия амиленов достигала 75–81 %). Олигомеры, полученные на цеолите H-Beta-ммм, прошедшем обработку лимонной кислотой, характеризовались повышенным содержанием тримеров.

Благодарность. Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1. Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

Список литературы

1. *Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. // Industrial Studies in Surface Science and Catalysis, 2005.– V.158.– P.1201–1212.*
2. *Nicholas C.P. // Applied Catalysis A: General, 2017.– V.543.– P.82–97.*

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСАЗОЛИНА

И.В. Букова
Научный руководитель – доцент В.С. Лобасенко

Волгоградский государственный технический университет
400005, Россия, г. Волгоград, пр. им. Ленина 28, inna.bukova@yandex.ru

Вещества, содержащие дифенилоксидный фрагмент, обладают высокой биологической активностью и могут быть использованы в качестве гербицидов, сенсибилизаторов, смазочных материалов и являются важными полупродуктами в органическом синтезе. Известно, что оксазолины, также обладают биологической активностью. Целью данной работы был синтез нового производного оксазолина, содержащего дифенилоксидный фрагмент и обладающего биологической активностью.

Исходным веществом для получения оксазолина является гидрохлорид этилового эфира 3-феноксикарбоксиимидовой кислоты, который был синтезирован нами из 3-феноксибензонитрила по реакции Пиннера [1] :

Нами впервые был получен 2-(3-феноксифенил)-оксазолин путем взаимодействия гидрохлорида иминоэфира с этаноламином, в присутствии абсолютного этанола [2], [3]:

Синтез ведут в течение двух часов при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем нагревают в течение трех часов для циклизации оксазолина. Выпавший осадок

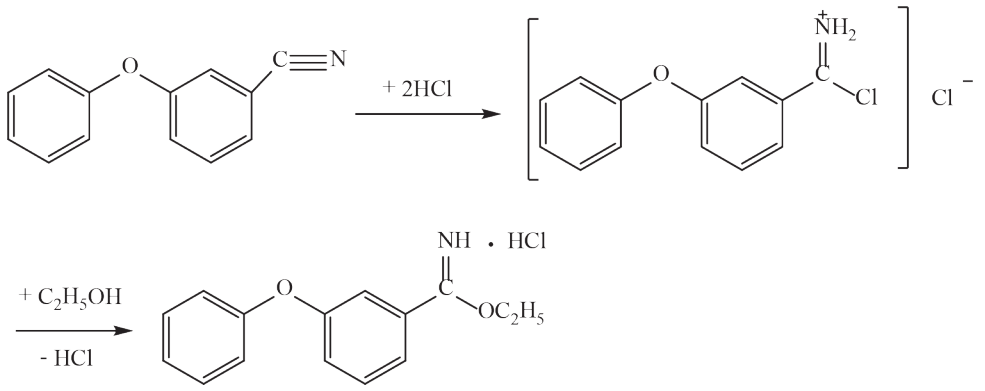


Схема 1.

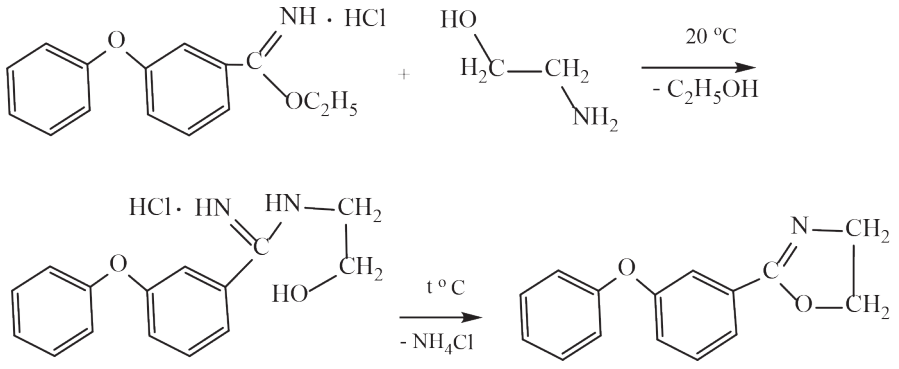
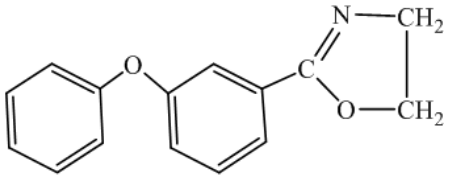


Схема 2.

Таблица 1. Спектральные и физико-химические характеристики оксазолина

	ИК спектр, ν, см$^{-1}$	Масс-спектр, m/e (I отн, %)
	1690–1630 (C=N), 1270–1230 (Ar–O–Ar), 1020–1000 (–CH_2–$_{цикл}$ деформ), 3100–3000 (–CH_2–$_{цикл}$ конф)	239 (100) [M+1], 238 (45) [M], 237 (25) [M–1]

отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Для полученного вещества было проведено ИК-спектроскопическое исследование и хромасс-спектроскопическое исследование. Выход вещества составил 80%. Данные представлены в таблице 1.

Список литературы

1. *Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С., Синюк М.В., Но К.Л. // Известия волгоградского государственного технического университета, 2016.– №12.– С.48–51.*
2. *Келарев В.И., Кошелев В.Н. // Успехи химии, 1995.– №64.– С.339–372.*
3. *Butt M.I., Neilson D.G., Watson K.M., Zakir U. // J. Chem., 1977.– Soc. Perkin Trans.– 1.– 2328–2332.*

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Бычкова, И.А. Миронова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avan.95@bk.ru

Химия поливалентного иода привлекает значительный интерес, так как эти соединения являются эффективными окисляющими реагентами. Это привело к созданию большого числа реагентов на основе иода, которые обладают высокой хемоселективностью, мягкими условиями реакции и экологической безопасность. Но многие из них обладают существенными недостатками. Поэтому поиск новых окислительных реагентов на основе гиперваленного иода и изучение их химических и физических свойств являются весьма актуальными.

На сегодняшний день наиболее известными соединениями поливалентного иода являются: 2-иодбензойная кислота (IBX), 2-иодоксибензолсульфокислота (IBS), реактив Десс-Мартина, дихлориодобензол (ДХИБ) и другие. Однако 2-иодоксибензойная кислота, применяемая в качестве высокоэффективного и мягкого окислителя, имеет такие недостатки, как например, взрывоопасность и низкую растворимость в органических растворителях кроме ДМСО [1]. Дихлориодозобензол при воздействии УФ света или нагревании образуют довольно сложную смесь продуктов. Реактив Десс-Мартина (DMP) имеет высокую стоимость, а также является крайне чувствительным к влаге, что обуславливает его нестабильность [2, 3]. 2-иодоксибензолсульфокислота является труднодоступной, поскольку прекрасно растворима в воде, что затрудняет его очистку от неорганических примесей. В то же время IBS восстанавливается при взаимодействии с органическими растворителя-

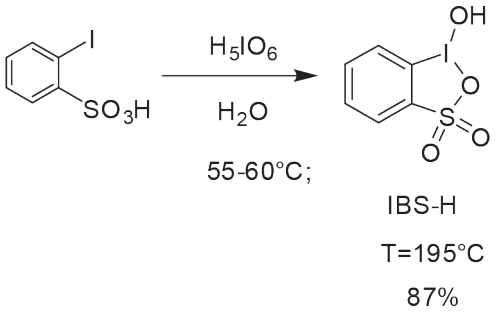


Схема 1. *Получение IBS-H*

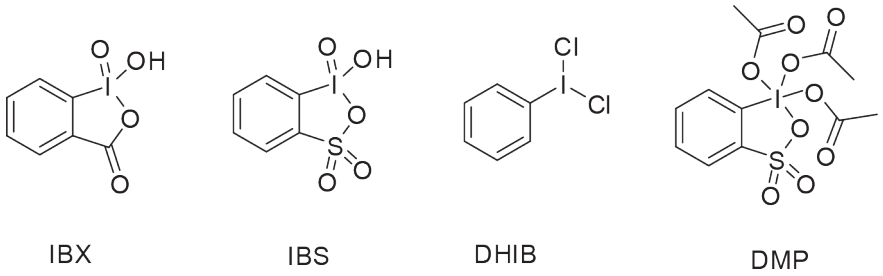


Рис. 1. *Соединениями поливалентного иода*

ми до соединения иода (III) – 2-иодозилбензолсульфокислоты (IBS-H), что говорит о высокой реакционной способности 2-иодоксибензолсульфокислоты [1].

Мы предлагаем новую методику получения водорастворимой 2-иодозилбензолсульфокислоты с использованием йодной кислоты (схема 1):

Окисление протекало при 55–60 ºС и после 2 часов нагревания образовывалось соединение иода (III). Контроль за ходом реакции осуществлялся посредством ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии. Характерный для соединения иода (III) сигнал углерода C-I^{III} наблюдали на спектре ЯМР ^{13}C в районе 112,1 м.д.

В дальнейшем мы планируем изучить реакционную способность 2-иодозилбензолсульфокислоты в реакциях окисления различных органических субстратов.

Список литературы

1. *Koposov A.Y., Litvinov N.D., Zhdankin V.V., Michael J.F. // European journal of organic chemistry, 2006.– T.2006.– №21.– C.4791–4795.*
2. *Tojo G., Fernandez M. // A Guide to Current Common Practice.– Springer: Berlin, 2006.– C.105–109.*
3. *Ireland R.E., Liu L. // The Journal of Organic Chemistry, 1993.– V.58.– №10.– P.2899–2899.*

N-МОДИФИКАЦИЯ 5-[(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ) МЕТИЛ]-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНОВ ОБЛАДАЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ НЕЙРОТРОПНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А.А. Валиева[1], И.А. Крутов[1], Д.О. Никитин[2], А.В. Плотникова[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.Л. Гаврилова

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул.К.Маркса 68, Gulich9696@mail.ru

[2]Казанский государственный медицинский университет Минздрава России
420012, Татарстан, г. Казань, ул. Бутлерова 49

Нейротропные средства – широкая группа лекарственных препаратов, действующих избирательно на ЦНС (антидепрессанты, стимуляторы, ноотропы, транквилизаторы). Потребность в высокоэффективных лекарственных нейротропных препаратах, обладающих минимумом побочных эффектов, постоянно растет. Одним из подходов к созданию лекарственных препаратов является синтез «гибридных» структур, т.е. структур, имеющих в своем составе несколько различных фармакофоров.

Нами был получен [1–3] и исследован на биологическую активность ряд 5-[(дифенилфосфорил)метил]-1,2,4-триазол-3-тионов 1–3. Было

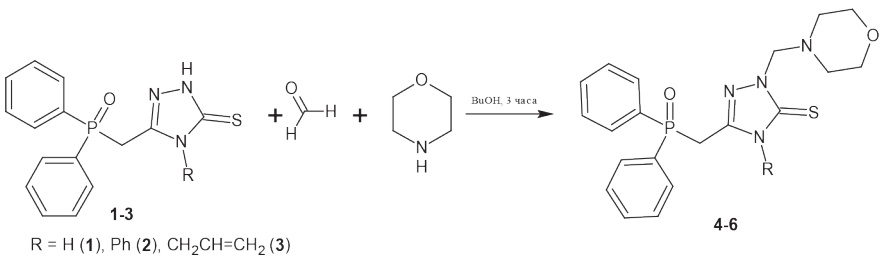


Схема 1.

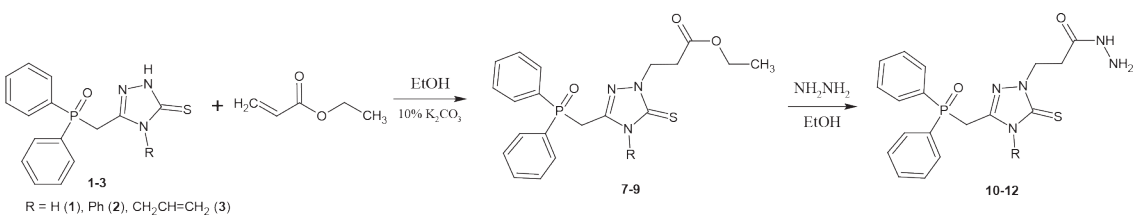


Схема 2.

обнаружено, что они обладают малой токсичностью и проявляют свойства транквилизаторов, причем в малой дозировке. Структура триазолтионов предполагает возможность функционализации по N- и S-атомам. В данной работе представлена N-функционализация триазолтионов 1–3.

Введение фармакофорного морфолинового фрагмента [4] было осуществлено по реакции Манниха (схема 1). Известно, что многие лекарственные препараты представляют собой основания Манниха: Трамадол (анальгетик), Osnervan (антипаркинсонное средство), Молиндон (антипсихотик), Фаликаин (анастетик) и др.

Взаимодействие триазолтионов 1–3 с этилакрилатом представляет собой присоединение по Михаэлю (присоединение к α,β-ненасыщенным соединениям, катализируемое основаниями) (схема 2). Причем реакция может протекать как с участием N-, так и S-атомов. Однако известно, что хим. сдвиги сигнала CH_2- в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C чувствительны к природе гетероатома. Так, сигнал протонов NCH_2 – группы обычно проявляется на ~1 м.д. в более слабом магнитном поле, чем сигнал от группы SCH_2. Разница хим. сдвигов сигналов от ядер атомов углерода NCH_2- и SCH_2-групп более ощутима. Наблюдаемые хим. сдвиги ЯМР ^{13}C для соединений 7–9 свидетельствуют об N-алкилировании.

Дальнейшее взаимодействие сложноэфирной группы соединений 7–9 с гидразин гидратом приводит к образованию гидразидов 10–12, незамещенная гидразидная группа которых является фармакофорным фрагментом [5].

Структура соединений 4–12 доказана и охарактеризована комплексом физико-химических методов и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 14-23-00073-п.

Список литературы

1. *Крутов И.А., Гаврилова Е.Л., Тарасова Р.И., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Бурангулова Р.Н. // Вестник Казанского технологического университета, 2016.– Т.19.– №13.– С.28–30.*
2. *Крутов И.А., Валиева А.А., Бурангулова Р.Н., Гаврилова Е.Л., Тарасова Р.И., Синяшин О.Г. // Вестник Казанского технологического университета, 2016.– Т.19.– №24.– С.20–21.*
3. *Крутов И.А., Гаврилова Е.Л., Бурангулова Р.Н., Корнилов С.С., Валиева А.А., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Синяшин О.Г., Семина И.И., Никитин Д.О., Плотникова А.В. // ЖОХ, 2017.– Т.87.– №12.– С.1977–1983.*
4. *Пальчиков В.А. // ЖОрХ, 2013.– Т.49.– №6.– С.807–831.*
5. *Тарасова Р.И., Москва В.В. // ЖОХ, 1997.– Т.67.– №9.– С.1483–1496.*

АМБИВАЛЕНТНОСТЬ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ 2-ИОДФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Ю.А. Власенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vyua_16@mail.ru

В последние десятилетия соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое применение в органическом синтезе [1]. Данные соединения являются удобными, нетоксичными реагентами для широчайшего спектра органических превращений, обладают высокой реакционной способностью и селективностью [2].

Среди различных классов СПИ стоит выделить таких представителей, как циклические иодониевые соли. Данные производные поливалентного иода широко используются в качестве реагентов для образования как C–C [3], так и C–X-связей [4]. Среди циклических иодониевых солей известны соединения, содержащие в своей структуре связь C–I [5]. Также известны и псевдоциклические производные иода (III), но уже имеющие в структуре связь O–I [6]. Однако среди представителей соединений данного класса в настоящий момент производные, содержащие в своей структуре связь N–I, малоизучены,

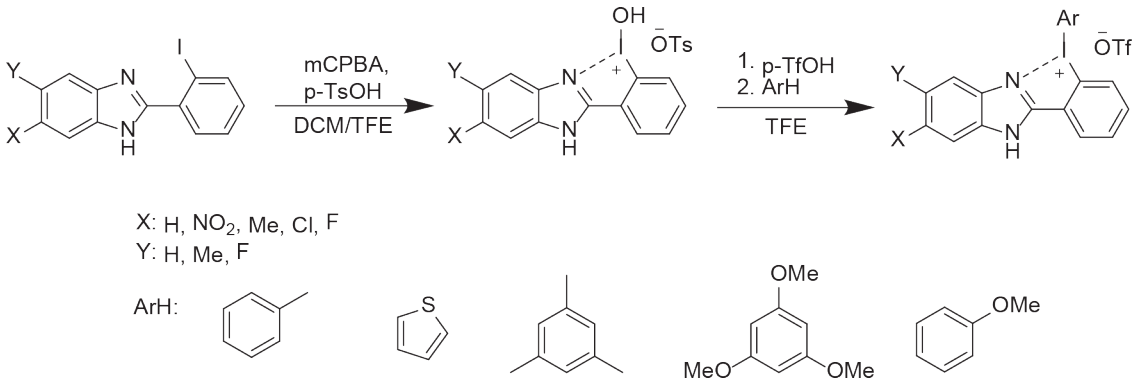


Схема 1.

что делает актуальным синтез, установление структуры и изучение реакционной способности подобных соединений.

С использованием процессов прямого окисления в присутствии соответствующих кислот и аренов нами был получен широкий ряд псевдоциклических иодониевых солей на основе 2-иодфенилбензимидазола.

Нам удалось показать, что полученные производные поливалентного иода (III), содержащие в своей структуре связь между азотом и иодом, могут существовать и в другом состояние – циклическом. Нами получен широкий ряд циклических иодониевых солей на основе 2-иодфенилбензимидазола, посредством депротонирования псевдоциклических производных сильными основаниями.

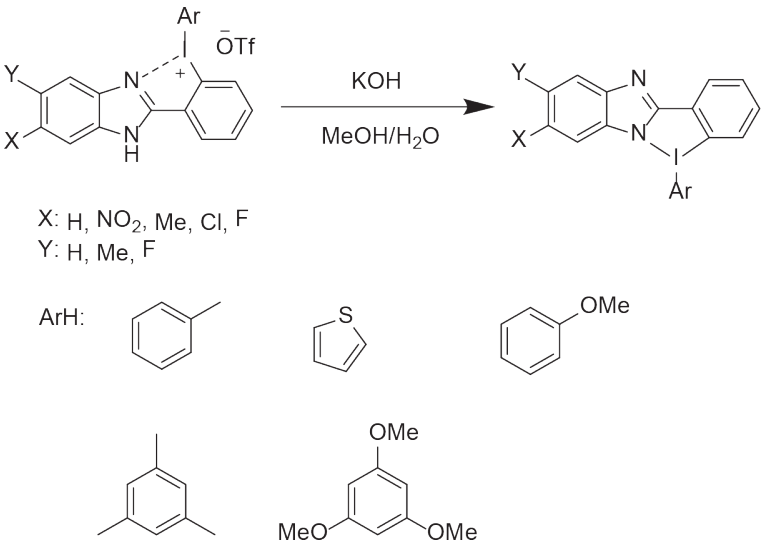


Схема 2.

Таким образом, нами был разработан метод синтеза иодониевых солей, содержащих в своей структуре связь между азотом и иодом, а также показана возможность существования данных соединений в двух формах – псевдоциклической и циклической.

Список литературы

1. *Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2008.– 108.– 5299–5358; Yoshimura A., Zhdankin V.V. Chem. Rev., 2016.– 116.– 3328–3435.*
2. *Stang P.J., Zhdankin V.V. Chem. Rev., 1996.– 96.– 1123–1178.*
3. *Wu et al. Org. Biomol. Chem., 2015.– 13.– 10386–1039; Zhu et al. Org. Lett., 2014.– 16.– 2350–2353.*
4. *Luo et al. Adv. Synth. Catal., 2016.– 358.– 2733–2738; Zhu et al. Adv. Synth. Catal., 2013.– 355.– 2172–2178.*
5. *Postnikov et al. J. Org. Chem., 2015.– 80.– 5783–5788.*
6. *Yoshimura A. et al. Chem. Eur. J., 2017.– 23.– 691–695; Yoshimura A., Nguyen K.C., Klasen S.C., Postnikov P.S. et al. Asian J. Org. Chem., 2016.– 5.– 1128–1133.*

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ВОЗМОЖНОСТЬЮ СИНТЕЗА НОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД РЕЦИКЛИНГА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

М.А. Вохмянин, Р.Л. Веснин
Научный руководитель – к.т.н. Р.Л. Веснин

Вятский государственный университет
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, rector@vyatsu.ru

Реакции деполимеризации полиэтилентерефталата проводились смесью аминоспиртов – моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА) – в соотношении 1 : 2 : 6 (соответственно для ПЭТ : МЭА : ТЭА). Температура деполимеризации составила не ниже 150 °С и время 2–3 часа, при этом степень деструкции ПЭТ была 95 %.

В ходе реакции получаются такие вещества как N,N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамид (BHETA) и 2,2'-(1,4-фенилен)-бис (2-оксазолин) (PBO). Данные вещества находятся в равновесном состоянии. При повышенной температуре из BHETA, происходит замыкание оксазолинового цикла с отщеплением молекул воды. В случае растворения в воде происходит постепенный гидролиз с раскрытием оксазолинового цикла и обратное образование линейной структуры. Во время охлаждения реакционной массы происхо-дит постепенная кристаллизация продуктов деструкции полиэтилен-терефталата в виде белого порошка, который труднорастворим в воде.

Данные ИК-спектроскопии указывают на наличие в пробе 2,2'-(1,4– фенилен)-бис(2-оксазолин) – 86,130 %.

Получение оксазолинов вызывает особый интерес в течение последних десятилетий благодаря многостороннему использованию этих соединений в качестве лекарств и синтонов для их получения [1–3], в качестве структурных фрагментов, служащих для защиты реакционных центров, а также в качестве координирующих лигандов в разнообразных энантиоселективных каталитических реакциях, при этом последнее направление в настоящее время является превалирующим [3]. Существуют направления создания лекарственных средств, включающих оксазолиновые фрагменты или полученных превращением этих соединений. К ним относится разработка ингибиторов глюкозидазы, цереброзидов, синтез антибиоти-ков и противораковых агентов.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод о том, что продукты аминолитической деполимеризации полиэтилентерефталата (N,N'-бис(2-гидроксиэтил)терефталамид и 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(2-оксазолин)) могут быть получены в мягкий условиях и они применимы для дальнейшего синтеза новых сополимеров, либо для получения сложных органических соединений.

Список литературы

1. *Yogesh S. Parab, Rikhil V. Shah and Sanjeev R. Shukla // Current Chemistry Letters, 2012.– №1.– P.28.*
2. *J. Tao, L. Zhao, N. // Organic Process Research & Development, 2007.– V.11.– №2.– P.259–267.*
3. *S.M. Lait, D.A. Rankic, B.A. Keay // Chemical Reviews, 2007.– V.107.– №3.– C.767–796.*

РАЗДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

И.С. Гаганов, М.Е. Пешехонцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolkova_nastya@mail.ru

Азеотропия и относительная летучесть компонентов, близкая к единице, накладывают термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделения многокомпонентных смесей. Преодоление этих ограничений с целью полного выделения компонентов в чистом виде возможно в схемах, содержащих комплексы различного функционального действия. Причем последние могут располагаться как в начале схемы (разделению подвергается исходная многокомпонентная смесь), так и в конце схемы (разделение составляющих меньшей компонентности, как правило, бинарных).

Настоящая работа посвящена исследованию промежуточных разделений многокомпонентных смесей на фракции с последующим их направлением в комплексы, базирующиеся на различной специфике фазового поведения. Рассмотрены две смеси растворителей: ацетон (А) – метанол (М) – этанол (Э) – пропанол-2 (П) и этилацетат (ЭА) – бензол (Б) – толуол (Т) – бутилацетат (БА). В качестве метода исследования выбрано математическое моделирование с использованием уравнения локальных составов Wilson. Обе системы содержат пары компонентов, характеризующихся относительной летучестью, близкой к единице: этанол–пропанол-2, бензол–этилацетат и толуол–бутилацетат.

Составляющая ацетон–метанол содержит азеотроп, состав которого изменяется при варьировании давления. В то же время изменение давления практически не влияет на относительную летучесть компонентов, а в системе ЭА–Б при пониженном давлении появляется азеотроп.

Близкие температуры кипения Э и П не позволяют выделить П в кубе первой колонны (по II заданному разделению). Аналогичные трудности могут возникнуть при реализации I или II заданного разделения смеси ЭА–Б–Т–БА. Однако, данное свойство (относительная летучесть близкая к единице пары легкокипящих компонентов ЭА–Б и тяжелокипящих Э–П и Т–БА) позволяет на первом этапе реализовать промежуточное разделение четырехкомпонентной смеси.

На основе полученной информации проведен синтез принципиальных схем разделения (рисунок 1).

Функциональный комплекс в предложенных схемах ориентирован на реализацию экстрактивной ректификации или варьировании давления в колоннах.

Реализация первого заданного разделения в первой колонне схемы разделения (а) рисунка 1 потребует на одну колонну больше по сравнению с промежуточным разделением.

Возможен еще один вариант разделения, когда экстрактивная ректификация используется на первом этапе разделения, однако в этом случае схема будет зависеть от конкретно подобранного разделяющего агента, селективно увеличивающего летучесть одного или нескольких компонентов.

Таким образом, для разделения исследуемых смесей предлагается вариант схемы, приведенный на рисунке 1 (б).

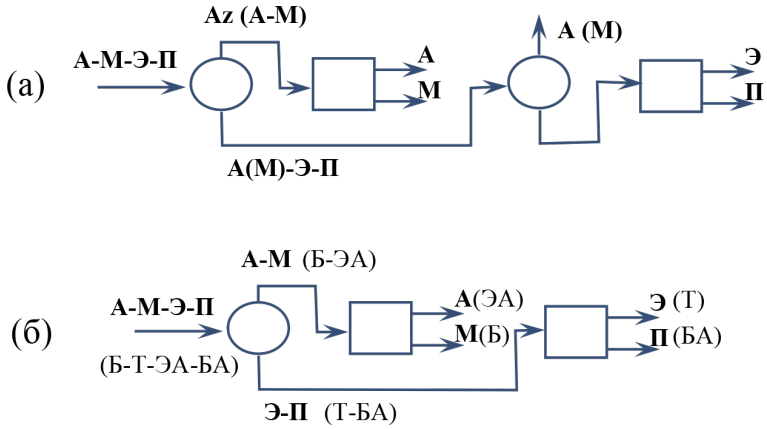


Рис. 1. *Схемы разделения четырехкомпонентных смесей: (а) – I заданное разделение в первой колонне, (б) – промежуточное разделение в первой колонне.*

□ – функциональный комплекс; ○ – ректификационная колонна

Возможность реализации промежуточного разделения в первой колонне была доказана расчетом процесса ректификации в колонне эффективностью 30 теоретических тарелок при флегмовом числе 3,5–4,5; тарелке питания исходной смеси 10–14.

ПРИМЕНЕНИЕ АДАМАНТИЛЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ PEPPSI-ТИПА В КАТАЛИЗЕ АРИЛИРОВАНИЯ ТИОФЕНОВ

М.С. Денисов, В.А. Глушков

Институт технической химии УО РАН
филиал Пермского федерального исследовательского центра УО РАН
614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва 3

Ранее нами комплексы палладия, полученные in situ, были использованы в реакциях Соногаширы [1], Хека [2, 3] и Сузуки [4]. Сравнение каталитической активности показало полезность адамантильного заместителя в катализаторе [5]. Ранее нами были презентованы методы

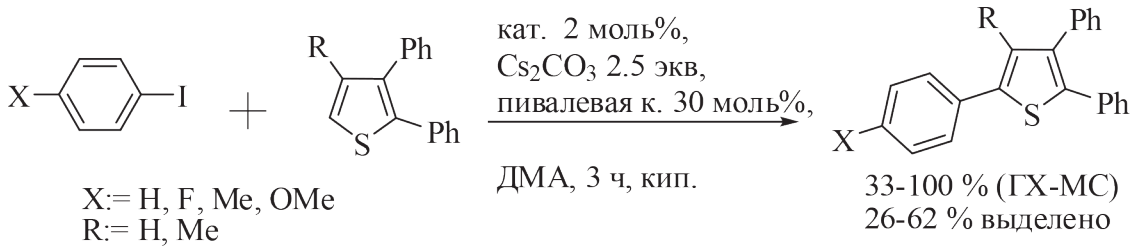
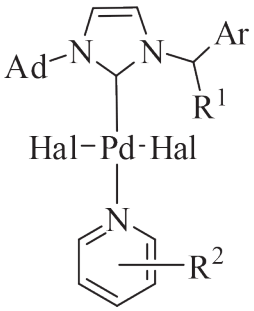


Схема 1.



Ar:= Ph, Mes, Dy, (3,5-Me)C_6H_3;
R^1:= H, Ph;
Hal:= Cl, Br, I;
R^2:= H, 2-Me, 3-Me, 4-Me.

Схема 2.

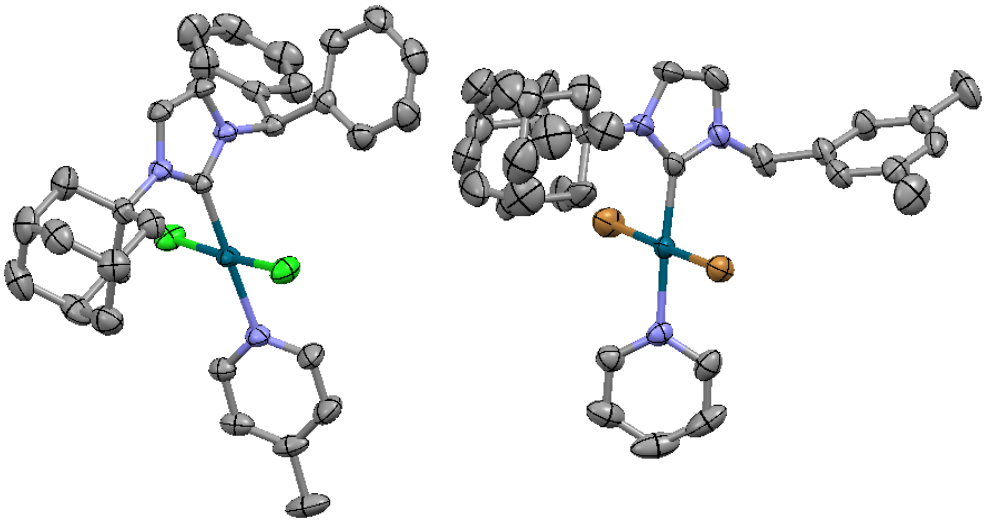


Рис. 1. *Соединениями поливалентного иода*

получения так называемых PEPPSI-комплексов (Pyridine Enhanced Precatalysts: Preparation, Stabilisation and Initiation – усовершенствованные пиридином прекатализаторы: синтез, стабилизация и инициация) и других комплексов палладия, полученных из адамантилзамещенных солей имидазолия [6–11]. В настоящей работе впервые предлагается применение PEPPSI комплексов в реакции арилирования тиофенов. Исследована зависимость каталитической активности от структур комплексов, тиофенов и арилирующих агентов. Реакционная масса исследована методом ГХ/МС с внутренним стандартом, продукты превращений выделены колоночной хроматографией. Наибольший выход наблюдается при X=H и R=Me.

Структуры и составы PEPPSI-комплексов подвержены РСА, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, ИК спектрами и элементным анализом.

Примеры структур по данным РСА приведены ниже.

Работа поддержана грантом РФФИ 17-03-00456-а.

Список литературы

1. *Горбунов А.А., Денисов М.С., Карманов В.И., Глушков В.А. // ЖОрХ, 2013.– Т.9.– Вып.7.– С.1077–1081.*
2. *Глушков В.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С., Горбунов А.А. // ЖОрХ, 2012.– Т.48.– Вып.6.– С.818–822.*
3. *Денисов М.С., Усатых И.С., Горбунов А.А., Майорова О.А., Глушков В.А. // ЖОрХ, 2014.– Т.50.– Вып.5.– С.716–722.*
4. *Павлоградская Л.В., Денисов М.С., Борисова И.А., Майорова О.А., Глушков В.А. // ЖОрХ, 2016.– Т.52.– Вып.1.– С.49–53.*
5. *Денисов М.С. Дисс. ... канд. хим. наук.– Пермь: ИТХ УрО РАН, 2015.– 164с.*
6. *Глушков В.А., Денисов М.С. // «Оргхим-2013», 2013.– С.78–79.*
7. *Денисов М.С. Глушков В.А. // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) Успехи синтеза и комплексообразования, 2014.– Т.2.– С.86.*
8. *Денисов М.С. Глушков В.А. // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) Успехи синтеза и комплексообразования, 2014.– Т.2.– С.87.*
9. *Glushkov V., Denisov M., Dmitriev M. // Dombay organic conference cluster DOCC-2016, 2016.– P.83.*
10. *Glushkov V.A., Gorbunov A.A., Denisov M.S., Dmitriev M.V. // Advances in synthesis and complexing. The Fourth International Scientific Conference, 2017.– Vol.2.– P.35.*
11. *Денисов М.С., Павлоградская Л.В. // «МОБИ-ХимФарма 2017», 2017.– С.17.*

СИНТЕЗ ИЗО-САЛИРЕПОЗИДА

И.А. Дорошенко, М.О. Нагорная
Научный руководитель – к.х.н., ст. преподаватель Е.В. Степанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ivan220597@mail.ru

Гликозиды – органические соединения, состоящие из несахарного фрагмента(агликон) и сахарного остатка(гликон). В природе содержаться в коре и листьях семейства Ивовых (*Salicaceae*) [1]. Обладают высокой биологической активностью [2] и используются в медицине. Из-за своих полезных свойств пользуются большим интересом у исследователей. К сожалению, в природе содержание гликозидов слишком мало [1] для извлечения и использования в качестве лекарственных средств, поэтому необходимо разработать синтетические пути получения некоторых биологически активных гликозидов, например, таких как салерипозид, изо-салерипозид.

На первой стадии синтеза изо-садерипозида в качестве начального сырья использовали гидрохинон. Для наиболее селективного гликозилирования только по одной гидроксигруппе гидрохинона использовали четырехкратный избыток β-пентаацетата глюкозы. Такое соотношение необходимо для минимализации появления в реакции дизамещённого продукта реакции, и основным продуктом реакции является моногликозилированный гидрохинон 1 (схема 1.). В следующей стадии проводится реакция форми-

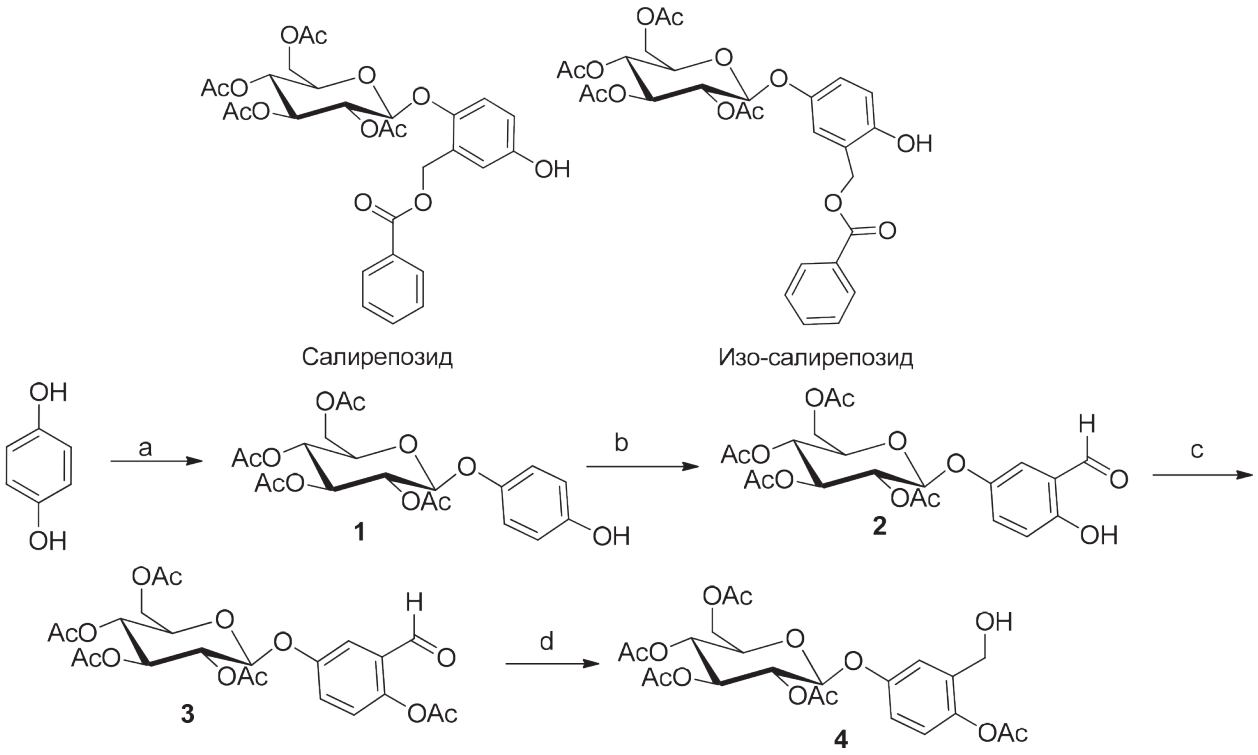


Схема 1. *Синтез предшественника изо-салирепозида*

a) BF_3Et_2O, Et_3N, β-Пентаацетат глюкозы, инертная среда, 48 ч, 20%; b) Уротропин, CF_3COOH, 60 °C, 1 ч, 90%; c) Py, Ac_2O; d) $NaBH_4$

лирования при взаимодействии уротропина и ТФУК с получением альдегида 2. Далее полученный альдегид ацетилировали. В результате ацетилируется один свободный гидроксил сполучением альдегида 3, т.о. происходит его защита для дальнейших планируемых реакциях ацилирования. Далее необходимо провести восстановление альдегида 3 до спирта 4 с использованием $NaBH_4$. Реакция восстановления необходима для создания единственной свободной спиртовой группы, по которой в дальнейшем планируется проводить ацилирование органическими кислотами с получением изо-салрепозида и аналогичных соединений.

Список литературы

1. *Степанова Е.В. Диссертация. Сложные эфиры фенолокислот феногликозидов: Общие методы синтеза и нахождение в коре Populus tremula (осины обыкновенной). Канд. хим. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2014.– 22с.*
2. *C. Jimenez, R. Riguera // Nat. Prod. Rep., 2018.– №1.– 16р.*

ПОЛУЧЕНИЕ 4-ГИДРОКСИ-6-ТРИФТОРМЕТИЛ-2-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1Н-ИНДОЛА

А.В. Дробков[1], Д.Р. Алексанян[1], О.Н. Русина[3]
Научный руководитель – к.х.н, старший научный сотрудник М.Д. Дутов[2]

[1]Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65

[2]Институт Органической Химии имени Н.Д. Зелинского РАН
119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 47

[3]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, dutov@ioc.ac.ru

В ходе данной работы был синтезирован новый представитель соединений класса индолов, который был получен путем последовательных реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы в производном 3,5-динитробензола, восстановлении нитрогруппы и кислотно-катализируемой циклизации образовавшегося в предыдущей стадии амина (схема 1).

Интерес к химии индолов обусловлен перспективностью данного класса соединений. Индол и его производные широко используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза лекарственных препаратов, красителей и пестицидов. Как известно, многие из производных индола с кислородсодержащими заместителями в бензольном кольце, такими как гидрокси-, метоксигруппы, обладают физиологической активностью (серотонин, мелатонин). Также, на основе подобного рода соединений был разработан отечественный противовирусный препарат, арбидол, оказывающий иммуномодулирующее и противогриппозное действие, специфически подавляя вирусы гриппа.

Методика синтеза представителя данного класса соединений была разработана нами ранее [1] и представляет собой трехстадийный синтез.

На первой стадии осуществляется нуклеофильное замещение нитрогруппы в производном 1,3-динитробензола на оксим кетона в присутствии карбоната калия. К смеси оксима и карбоната калия в N-метилпирролидоне по каплям добавляют производные 3,5-динитробензола. Реакционную смесь нагревают до 60–65 °С и перемешивают при данной температуре в течение 4–10 часов. Выход продукта реакции составил 96 %.

Вторая стадия представляет собой восстановление нитрогруппы, в полученном на первой стадии кетоксиме, с образованием амина. Для этого кетоксим растворяют в метиловом спирте, добавляют гексагидрат хлорида железа (III), уголь, по каплям приливают гидразин гидрат и перемешивают при кипении метанола в течение 5 часов. Выход продукта на данной стадии составил 90 %.

На третьей стадии была проведена кислотно-катализируемая циклизация, в результате которой был получен искомый индол. Для этого соответствующий амин помещают в смесь этилового спирта и концентрированной соляной кислоты (1 : 1). Реакционную массу кипятят с обратным холодильником до полной конверсии исходного аминосоединения. Выход 4-гидрокси-6-трифторметил-2-(3,4-диметоксифенил)-1Н-индола составил 16 %.

Таким образом варьируя заместители в бензольном кольце мы можем синтезировать новые кетоксимы, которые являются промежуточными продуктами и в последующем используются для получения индолов, фунгицидная и противовирусная активность которых зависит от строения полученных нами ранее кетоксимов.

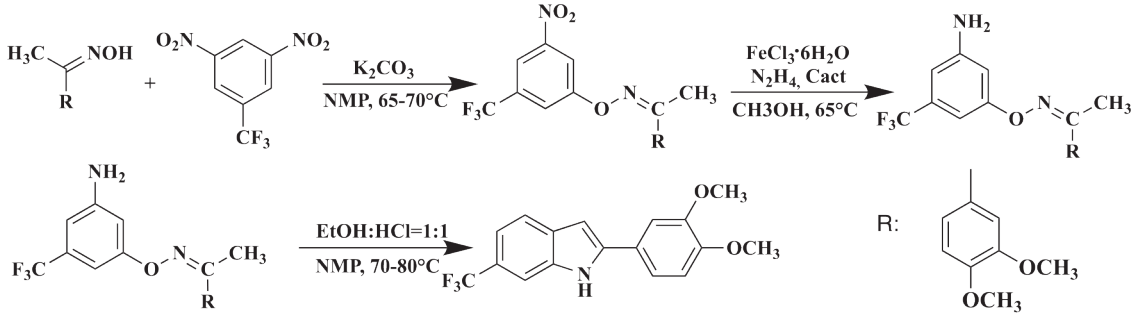


Схема 1. *Получение 4-гидрокси-6-трифторметил-2-(3,4-диметоксифенил)-1Н-индола*

Список литературы

1. *M.D. Dutov, S.A. Shevelev, V.N. Koshelev, D.R. Aleksanyan, O.V. Serushkina, O.D. Neverova, E.V. Kolvina, E.S. Bobrov, Mendeleev Communications, 2017.– 27.– 160–162.*

СИНТЕЗ РАНЕЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЯДА ПИРАЗОЛА С АЛКОКСИМЕТИЛЬНЫМИ И АРИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В.В. Ефимов, Е.В. Неупокоева, Е.Е. Демченко

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Товбис

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, efimov-viktor@mail.ru

В последнее время перспективным направлением в синтетической химии является получение и изучение свойств ранее неизвестных органических соединений гетероциклического ряда. Подобные соединения находят применение во многих отраслях промышленности. Именно поэтому их синтез всегда является актуальной задачей. Настоящая работа посвящена синтезу гетероциклических соединений ряда пиразола. Получение новых соединений проводили по общей схеме, описанной ниже, а задачу доказательства строения впервые полученных веществ решали с помощью современных методов спектрального анализа (ЯМР ^{1}H, ИК, УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии).

С помощью перекрестной конденсации Кляйзена получали β-дикетоны с арильными и алкоксильными заместителями, которые затем обрабатывали нитритом натрия в растворе уксусной кислоты рисунок 1. В результате получили ранее неизвестные изонитрозо-β-дикетоны. Полученные изонитрозосоединия вводили в циклоконденсацию с гидразингидратом в водно-спиртовой среде и впервые выделяли ряд новых замещенных 4-нитрозо-1Н-пиразолов. В настоящее время нами также исследуются реакции конденсации изонитрозосоединений с алкилгидразинами [1]. Все нитрозопиразолы были восстановлены до соответствующих аминов гидразингидратом в присутствии катализатора Pd|C в растворе хлористого метилена [2].

Впервые синтезированные амины подвергали ацетилированию уксусным ангидридом и хлорацетилхлоридом с получением соответственно ранее неизвестных бис(ацетил)аминопиразолов и хлорацетиламинопиразолов [3].

На базе Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева были проведены исследования производных аминопиразола на грибах. В результате все синтезированные соединения в различных концентрациях продемонстрировали

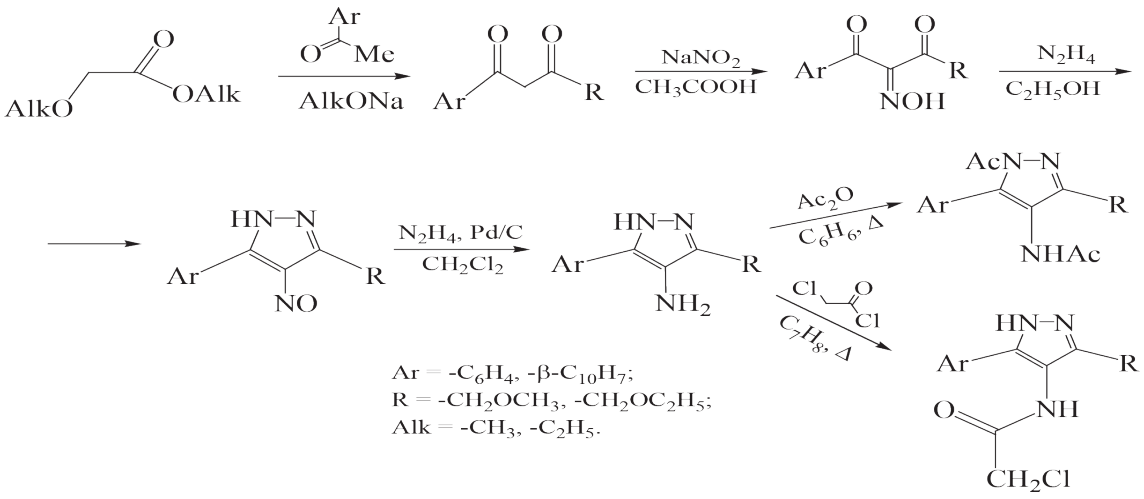


Рис. 1. *Общая схема синтеза замещенных 4-амино-1Н-пиразолов и их ацетилирования*

ингибирующее действие по отношению к росту грибков рода Mucor Hiemalis [4]. При поддержке Новосибирского института органической химии НИОХ СО РАН было проведено компьютерное прогнозирование биологической активности полученных аминов и их замещенных, а также исследование антиаритмического действия на лабораторных животных [5].

Исследование выполнено при поддержке Красноярского краевого фонда науки в рамках реализации участия в мероприятии «Химия и химическая технология в XXI веке».

Список литературы

1. *Ефимов В.В., Неупокоева Е.В., Демченко Е.Е., Бобров П.С., Любяшкин А.В. Разделение изомерных нитрозопиразолов с применением колоночной хроматографии // Сб. статей «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», 2017.– Т.1.– С.438–441.*
2. *Ефимов В.В., Любяшкин А.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Синтез нового 3-метоксиметил-4-нитрозо-5-фенил-1Н-пиразола и его восстановление // Успехи современного естествознания, 2015.– №12.– С.42–46.*
3. *Ефимов В.В., Любяшкин А.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Синтез новых алкоксиметилзамещенных 4-амино-1Н-пиразолов и их ацилирование // Журнал органической химии, 2016.– Т.56.– С.52–54.*
4. *Ефимов В.В., Любяшкин А.В., Бондарь П.Н., Алаудинова Е.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Изучение влияния 4-аминопиразолов на рост микроорганизмов // Успехи современного естествознания, 2017.– №12.– С.12–16.*
5. *Ефимов В.В., Андреева А.В., Бобров П.С., Любяшкин А.В., Товбис М.С. Биологическая активность производных аминопиразолов // Сб. статей «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», 2016.– Т.2.– С.7–10.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА В МОЛОЧНУЮ КИСЛОТУ

С.А. Завражнов, С.Ю. Злобин, А.Л. Есипович
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А.Л. Есипович

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева
Дзержинский политехнический институт
606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара 49, Zl.Serge@yandex.ru

Одним из важных направлений в развитии химической техно-логии является использование в качестве исходных соединений продуктов переработки возобновляемого растительного сырья. К числу таких соединений относится глицерин, образующийся при производстве биодизельного топлива. Согласно прогнозам, в 2020 году количество производимого глицерина составит 3,7 млн. тонн в год (10 % от массы биодизеля), вследствие чего его стоимость значи-тельно снизится [1]. Использование гетерогенных каталитических систем позволяет отыскать новые способы промышленного синтеза ценных химических продуктов, в частности, молочной (2-гидроксипропановой) кислоты (МК) из глицерина.

МК широко используется в пищевой, косметической индустрии [2], является перспективной платформной молекулой при разработке биодеградируемых и биосовместимых полимерных материалов, находящих применение в упаковке и медицине [3].

Целью настоящей работы являлось исследование жидкофазной реакции селективного превращения глицерина в МК в присутствии различных медьсодержащих катализаторов в щелочной среде.

Процесс осуществляли в автоклаве при температуре 180–240 °С при перемешивании в присутствии медьсодержащих каталитических систем, в качестве которых были испытаны: Cu_2O, полученный по окислительно-восстановительной реакции из $CuSO_4$ с использованием в качестве восстановителя глюкозы (Cu_2O-гл) [4]; CuO и CuO/ZrO_2, синтезированные осаждением соответствующих гидроксидов с последующим их терморазложением. Катализаторы были охарактеризованы методами СЭМ, РФА, ЭДС, адсорбции N_2. Идентификацию продуктов осуществляли методом ГХ-МС, количественный анализ

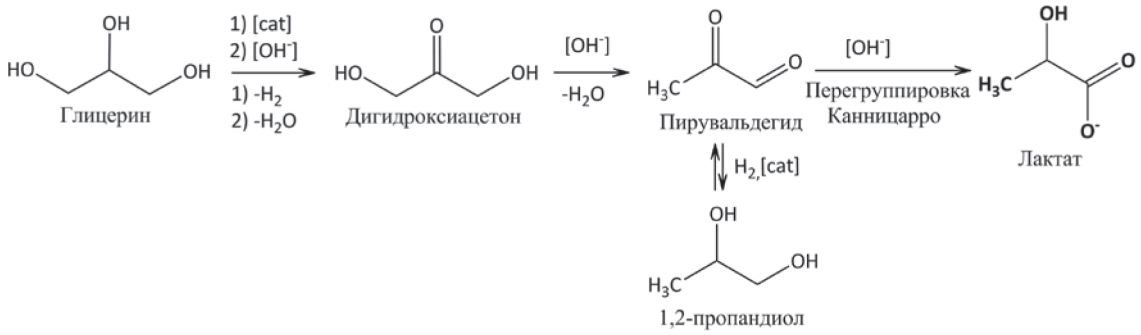


Рис. 1. *Схема превращения глицерина в МК*

реакционной смеси выполняли методом ВЭЖХ, отбирая пробы через заданные промежутки времени.

В ходе работы была установлена зависимость конверсии субстрата и селективности по целевому продукту от типа и характеристик используемого катализатора, начального мольного соотношения NaOH/глицерин и температуры.

Идентификация образующихся в ходе процесса веществ позволила предложить схему реакции (рис.1):

Проведение процесса в щелочной среде способствует, во-первых, ускорению первой стадии дегидрирования глицерина в дигидроксиацетон, и, во-вторых, перегруппировке пирувальдегида в лактатион. В отсутствие щелочи образования МК не происходит, а конверсия глицерина за 8 ч составила < 5 %.

Наибольшую каталитическую активность продемонстрировал Cu_2O-гл. Это может быть связано с лучшей активностью соединений с атомами Cu (I) по сравнению с Cu (II) при отщеплении молекулы H_2.

В оптимальных условиях проведения процесса (0,75 г Cu_2O-гл, температура – 230 °C, 200 мл водного 0,9 М раствора глицерина, начальное мольное соотношение NaOH/глицерин – 1,2/1, время 6 ч) конверсия глицерина составила 91,3 %, а селективность образования молочной кислоты – 72,1 %.

Список литературы

1. *Katryniok B., Paul S., Dumeignil F. // ACS Catal., 2013.– V.3.– P.1819–1834.*
2. *Kornhauser A., Coelho S., Hearing V. // Clin. Cosmet. Invest. Dermatol., 2010.– V.3.– P.135.*
3. *Agrawal A.K., Bhalla R. // J. Macromol. Sci. Polym. Rev., 2003.– V.43.– P.479.*
4. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.– М.: Химия, 1974.– 408с.*

ОСНОВАНИЕ ТРЁГЕРА КАК ЕДИНСТВЕННЫЙ ИСТОЧНИК ХИРАЛЬНОСТИ В НОВОМ САЛЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДЛЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО РАСКРЫТИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

В.П. Игашева, Д.А. Ленев
Научный руководитель – д.х.н., профессор, М.С. Юсубов

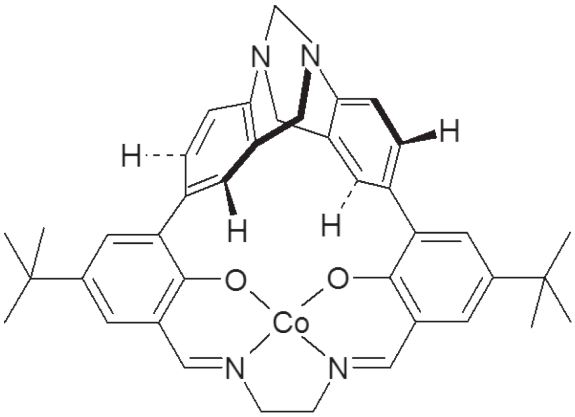
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

В последнее время активно разрабатываются катализаторы, включающие трехвалентный металл и различные конфигурации C_2-симметричных саленовых лигандов, модифицированных четвертичными аммониевыми остатками с нуклеофильными противоионами [1] [2] [3] Они широко используются в области стереорегулярной сополимеризации алкиленоксидов с диоксидом углерода с получением регулярных полимеров – полиалкиленкарбонатов, таких как полипропиленкарбонат-ППК или полициклогексанкарбонат ПЦГК. Такие свойства, как стереотактичность и стереорегулярность ПЦГК влияет на кристалличность, температуру плавления и термическую стабильность, которые оказываются выше в случае стереокомплекс-

но-полимерного рацемата [1]. Сополимеризация (рац)-пропиленоксида с CO_2 дает стереоградиентный рацемический стереокомплекс ППС с улучшенной термической стабильностью [2]. Продукт ППС был коммерциализирован, а формулы соответствующих катализаторов были запатентованы [3].

Основания Трёгера (ОТ) [4] перспективны для практического использования в асимметричном катализе. Чтобы полагаться на ОТ не только как на увлекательную, но и на привилегированную структуру, мы следовали алгоритму построения молекулы с одной осью C_2 для одного диамина ОТ и одного саленового ядра, последовательно проходящей через углеродный NCN-мостик, металл-ион и центр (N)CC(N) связи незамещенного 1,2-этилендиамина.

В этом докладе мы представляем подход к синтезу саленового комплекса **1**, хиральность которого обеспечена только за счет асимметричных N атомов энантиомерного ОТ. Регулирование нуклеофильности азотных центров будет осуществляться за счет орто-замещения в анилиновом ядре.



1

Схема 1.

Список литературы

1. *X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, Acc. Chem. Res., 2012.– 45.– 1721–1735; G.-P. Wu, W.-M. Ren, Y. Luo, B. Li, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, J. Am. Chem. Soc., 2012.– 134.– 5682–5688.*
2. *K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki, Angew. Chem. Int. Ed., 2011.– 4868–4871; B. Y. Lee, A. Cyriac, Nature Chem., 2011.– 3.– 505–507.*
3. *A. Tullo, Capturing Carbon, in: Chem. Eng. News, June 23, 2008.– Vol.86(25).– P.21; Novomer, Inc.: WO 2011/163133 2011 (S.D. Allen, A.E. Cherian, C.A. Simoneau, J.J. Farmer).*
4. *F. Vögtle, Fascinating molecules in Organic Chemistry, Wiley, Chichester, UK, 1992; B. Dolenský, M. Havlík, V.Král, Chem. Soc. Rev., 2012.– 41.– 3839–3858.*

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛОГЕКСАНА И БЕНЗОЛА НА ПЛАТИНОВЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И.М. Калашников, Е.А. Белопухов, М.Д. Смоликов
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11, Ivenxv@mail.ru

К концу 2017 года ограничение содержания ароматических углеводородов в товарных автомобильных бензинах принято уже более чем в ста странах. В большинстве из них дополнительно установлено ограничение по содержанию бензола на уровне не более 1 %об. Одним из перспективных процессов, позволяющих снизить содержание бензола в бензинах является гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций. Сырьем данного процесса могут быть прежде всего легкие фракции риформата н.к.-85 или н.к.-100 °С и прямогонная бензиновая фракция 70–85 °С. Данный процесс позволяет не только превратить бензол в метилциклопентан (МЦП), но и увеличить ОЧ фракции за счет изомеризации алканов нормального строения, которые так же присутствуют в данных видах сырья.

Из литературы известно, что наличие ароматических и циклических углеводородов в сырье

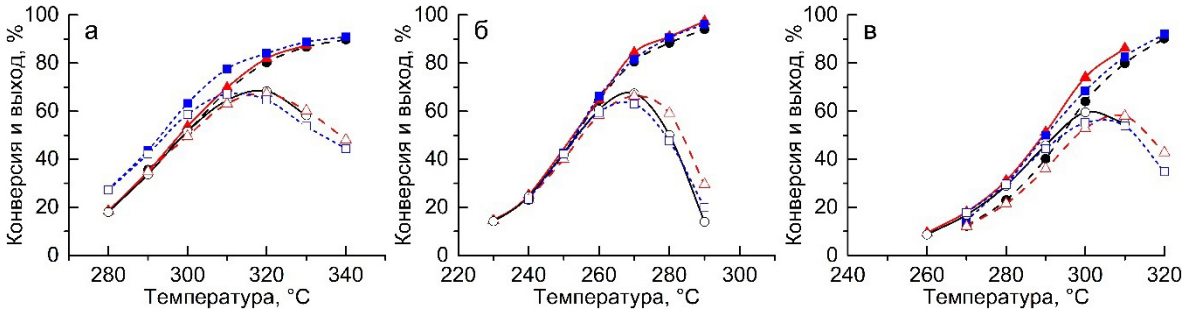


Рис. 1. *Параметры превращения н-гептана на катализаторах на основе цеолита: а – Y, б – BEA, в – MOR, с H_2PtCl_6 в качестве предшественника Pt*

Температурные зависимости конверсии н-гептана (в %) на разных типах сырья: ● – н-гептан; ▲ – н-гептан + циклогексан; ■ – н-гептан + бензол. Выходы изо-C_7 (в % мас.) в расчете на н-C_7 на разных типах сырья: ○ – н-гептан; △ – н-гептан + циклогексан; □ – н-гептан + бензол.

из-за их предпочтительной адсорбции на кислотных центрах тормозят процесс изомеризации парафинов. К 2018 году торможение изомеризации в присутствии ароматики и циклоалканов было исследовано на платиновых и палладиевых катализаторах на основе цеолитов, на вольфрамированном диоксиде циркония и даже на гомогенных системах.

Ранее мы уже проводили исследования по оптимизации состава катализаторов на основе цеолита BEA и MOR и связующего компонента Al_2O_3 для процесса гидроизомеризации БСФ. Целью данной работы является исследование влияния наличия циклогексана и бензола в сырье на изомеризацию н-гептана на катализаторах на основе цеолитов Y, BEA, MOR в смеси с Al_2O_3 с массовым соотношением соотношении 30 : 70. В качестве предшественника платины использовались водные растворы H_2PtCl_6 и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.

Каталитические испытания проводили на каталитической установке с изотермическим реактором проточного типа. Масса загрузки фракции катализатора 0,2–0,7 мм составляла 1 г. В качестве сырья использовали н-гептан. Условия испытаний: p = 1,5 МПа, T = 200–330 °С, ОСПС = 2 $ч^{-1}$, H_2/сырье = 3/1 моль. Состав продуктов определяли в режиме онлайн на газовом хроматографе Цвет-800 с капиллярной колонкой PONA/PIONA (J&W Scientific).

Из полученных данных можно заключить, что катализаторы, на которых платина наносилась из раствора гексахлорплатиновой кислоты, в отличии от образцов из раствора аммиаката не показали эффекта торможения в реакции изомеризации н-гептана при добавлении бензола и циклогексана в сырье. Это подтверждается, графиками, представленными на рисунке 1. Что касается цеолитов, то наиболее перспективными являются дальнейшие исследования катализаторов на основе цеолита BEA и Y. Данные образцы показали высокую селективность и высокие выходы моно- и мультизамещенных-изомеров гептана.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

СИНТЕЗ СОЛЕЙ ДИИЗОТИУРОНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ДИТИОЭФИРОВ

А.А. Капустин
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Н.П. Чернова,
к.х.н., старший преподаватель Г.А. Аносова

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, altgtu@list.ru

Соли диизотиурония обладают ингибирующими свойствами, а также благодаря своим свойствам, находят особое применение в медицине, а именно в борьбе с раковыми заболеваниями [1]. Они (или такие соли) легко получаются взаимодействием дибромпроизводных с двумя эквивалентами тиомочевины [2]. Дальнейший щелочной гидролиз солей диизотиурония с двумя эквивалентами О-тозилата 1-(2-гидроксиэтил)-3,5-диметилпиразола приводит к образованию дитиоэфиров (схема 1).

Полученные нами дитиоэфиры представляют собой два гетероциклических фрагмента, связанных друг с другом гибким полиметиленовым линкером, в состав которого входят дополнительные донорные атомы серы. Соединения такого типа способны образовывать хелатные комплексы с ионами металлов, что позволяет применять их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов из водных сред [ссылка на источник].

В данной работе были получены новые комплексные соединения взаимодействием хлорида меди (II) с дитиоэфирами **1** и **2** (схема 2).

Также полученные комплексы способны проявлять высокую антиоксидантную активность в клеточной системе человека [4].

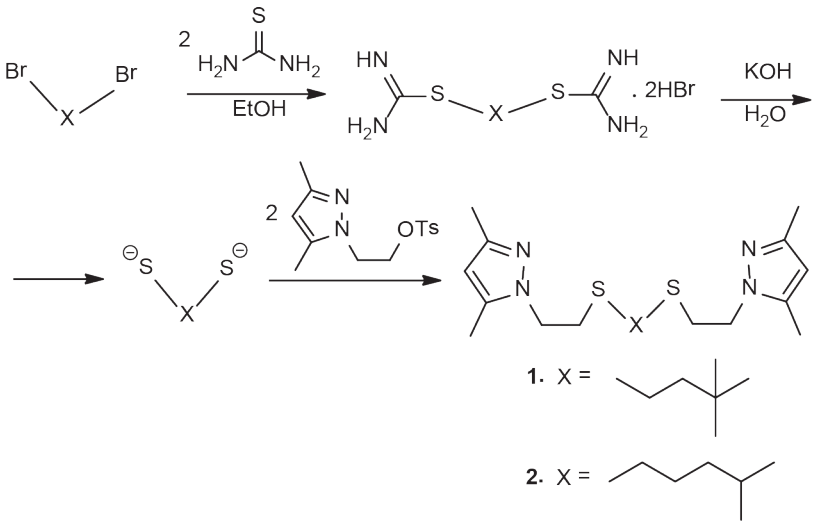


Схема 1.

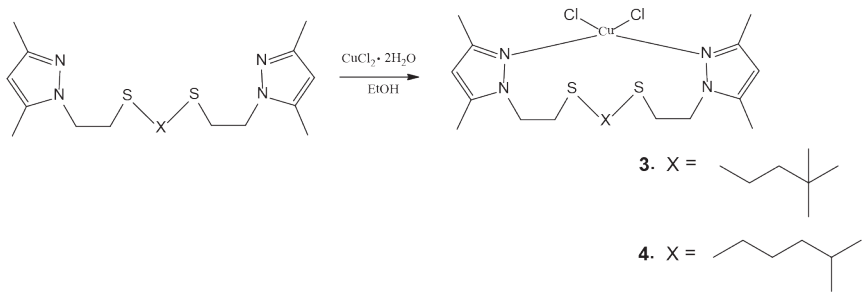


Схема 2.

Список литературы

1. *Charles H. Grogan, Leonard M, and M.X. Sullivan // Diisothiuronium Dihydrohalide Salts.– P.728–735.*
2. *Reger D.L., Pascui A.E., Smith M.D., Jezierska J., Ozarowski A. // Inorg. Chem., 2012.– Vol.51.– P.7966–7968.*
3. *J.L. Kane Jr., B.H. Hirth, B. Liang, B.B. Gourlie, S. Nahill, G. Barsomian. Ureas of 5-aminopyrazole and 2-aminothiazole inhibit growth of gram-positive bacteria // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2003.– Vol.13.– P.4463–4466.*
4. *Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2'-bipyridyl mixed ligand copper(ii) complexes // Dalton Transactions, 2009.– №23.– P.4488–4498.*

РАЗРАБОТКА ОБЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К НОВЫМ РЕАГЕНТАМ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ ДИ- И ПОЛИИОДАРЕНОВ

И.А. Карташов, И.А. Миронова

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kartashov_95@mail.ru

Химия поливалентного иода привлекает огромное внимание исследователей во всем мире. Интерес к этой области огромен, так как эти соединения имеют ряд полезных свойств: данные соединения проявляют реакционную способность, подобную переходным металлам, являются экологичными. Соединения поливалентного иода нашли широкое применение в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и «зеленых» реагентов. Все эти свойства соединений иода подтолкнули ученых к созданию большого количества новых соединений на их основе. Поэтому весьма актуальным является поиск новых окислительных реагентов на основе поливалентного иода.

1,2-Дииодбензол известен как эффективный катализатор для межмолекулярного аминирования аренов в гомогенных условиях. Ключевым аспектом для успешного CN-сочетания является напряженная конформация связей с кислородами бис-соединения поливалентного иода (III), которые обуславливают их высокую реакционную способность. [2] Такими соединениями могут выступать 1,3,2-бенздиодоксолы, производные соединений 1,2-дииодбензола, 1,2,4,5-тетраиодбензола, гексаиодбензола.

Особая привлекательность аминирования C–H связей заключается в возможности заменить наиболее известные в настоящее время методы синтеза ариламинов (сочетание Бухвальда-Хартвига или Ульмана), которые требуют использования предварительно полученных арилгалогенидов и палладиевого или медного катализа [1].

Целью работы является разработка общих методов синтеза новых реагентов поливалентного иода на основе ди- и полиодаренов.

В ходе работы нами была исследована методика окисления 1,2-дииодбензола и 1,2,4,5-тетраиодбензола в присутствии надуксусной и ук-

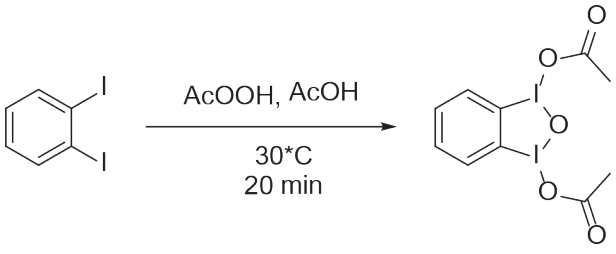


Схема 1. *Получение 1,3-диацетокси-1,3-дигидро 1,3,2-бенздиодоксола*

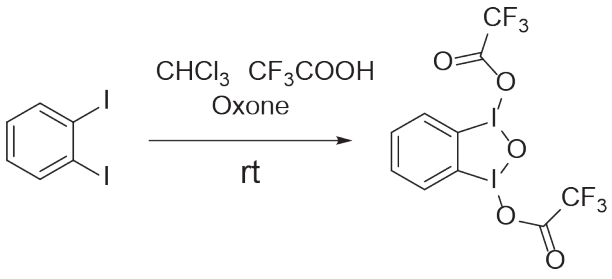


Схема 2. *Получение 1,3-дитрифторацетокси-1,3-дигидро 1,3,2-бенздиодоксола*

сусной кислот при температуре 30 °С (схема 1):

Однако, данная методика обладает следующими недостатками: продукт реакции нестабилен и, как следствие, выход продукта составляет менее 30 %.

Мы предлагаем новые методы синтеза 1,3,2-бенздиодоксолов с использованием экологически безопасного Oxone® (схема 2):

Полученные соединения были охарактеризованы современными физико-химическими методами.

В дальнейшем планируется оптимизация методик окисления этих бензолов и изучение их реакционной способности.

Список литературы

1. *Lucchetti N. et al. //Adv. Synth. & Catal., 2016.– 358.– 1.– 2093–2099.*
2. *Wolf W., Chalekson E., Kobata D. // J. Org. Chem., 1967.– 32.– 10.– 3239–3241.*
3. *Maity A., Hyun S.M., Powers D.C. // Nature chem., 2018.– 10.– 2.– 200.*
4. *Zagulyaeva A.A., Yusubov M.S., Zhdankin V.V. // J. Org. Chem., 2010.– 75.– 6.– 2119–2122.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЦЕТОН-ТОЛУОЛ-БУТАНОЛ-БУТИЛАЦЕТАТ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

И.С. Касьян

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolkova@gmail.com

При регенерации растворителей в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза, фармацевтических препаратов часто сталкиваются с необходимостью разделения азеотропных смесей. Целью настоящего исследования является разработка принципиальных схем ректификационного разделения четырехкомпонентной смеси, образующейся при производстве лакокрасочных материалов.

Для описания фазового равновесия и расчета ректификации использовали программный комплекс AspenPlus® и модель локальных составов – двухпараметрическое уравнение Вильсона. Подобранный набор параметров позволяет описывать парожидкостное равновесие системы в диапазоне давлений 6,7–101,3 кПа с относительной ошибкой, не превышающей 4–5 % (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные [1–3] и расчетные характеристики бинарных азеотропов при разных давлениях

P, кПа	x_1 (эксп.), мол. доли	$T_{кип}$ (эксп), °С	x_1 (расч), мол. доли	$T_{кип}$ (расч), °С	Δx_1, %	ΔT, %
Толуол (1) – бутанол (2)						
101,3	0,677	105,47	0,677	105,31	0	0,15
85,3	0,69	99,97	0,7145	99,65	3,55	0,32
40,0	–	–	0,874	78,73	–	–
12,0	–	–	0,998	49,49	–	–
6,7	–	–	–	–	–	–
Бутанол (1) – бутилацетат (2)						
101,3	0,79	–	0,7794	116,97	1,34	–
40,0	–	–	0,598	91,18	–	–
10,0	–	–	0,402	58,97	–	–
6,7	0,37	–	0,3573	50,73	3,43	–

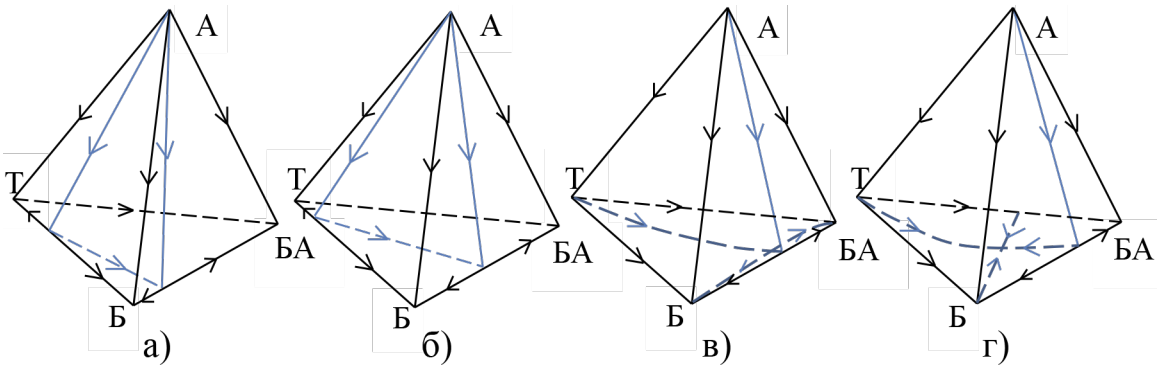


Рис. 1. *Фазовые диаграммы четырехкомпонентной системы ацетон (А) – толуол (Т) – бутанол (Б) – бутилацетат (БА) при 101,3 кПа (а), 40 кПа (б), 12 кПа (в), 6,7 кПа (г)*

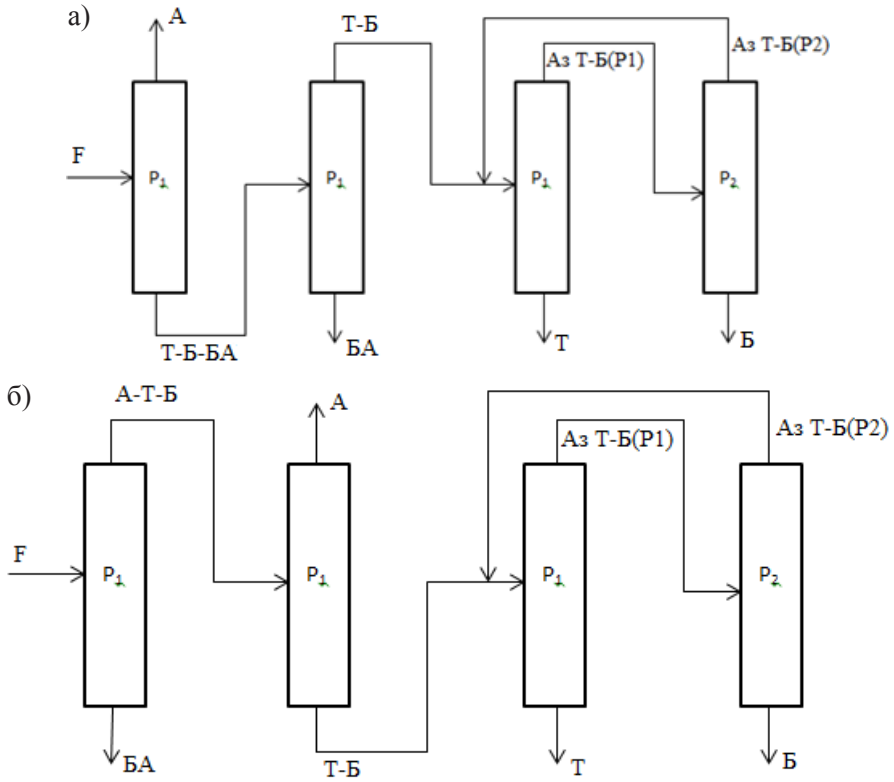


Рис. 2. *Схемы разделения четырехкомпонентной смеси А-Т-Б-БА*

При понижении давления структура диаграммы фазового равновесия (рис. 1) претерпевает значительные изменения: появляются бинарный (Т-БА) и тройной (Т-Б-БА) азеотропы; в диапазоне давлений 101,3–10 кПа наблюдается сдвиг азеотропа Б-БА и исчезновение азеотропа Т-Б.

Выявленный характер эволюция фазовой диаграммы при варьировании давления позволяет использовать в схеме разделения комплекс колонн, работающих под разным давлением. Предложены две схемы (рис. 2), отличающиеся типом разделения в первой колонне: первое (а) или второе (б) заданное разделение. Давление в первых трех колоннах 101,3 кПа, в четвертой 43 кПа.

Предварительные расчеты ректификации в колоннах эффективностью до 35 теоретических тарелок показали работоспособность данных схем.

Список литературы

1. *Seetharamaswamy V., Subrahmanyam V. Chiranjivi C., Dakshina-murty P. // J. Appl. Chem., 1969.– 19.– P.258–262.*
2. *Gorbunov A.N., Susarev M.P., Balashova I.M. // Zh. Prikl. Khim., 1968.– 41.– P.312.*
3. *Gel'perin N.I., Novikova K.E. // Zh. Prikl. Khim., 1953.– 26.– P.912.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА МУЛЬТИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

М.А. Ключенко
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

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

Соединения, содержащие два и более азольных кольца, соединенные алифатическим линкером, могут выступать в качестве хелатирующего лиганда в координационных соединениях различной структуры. Так как данные структуры могут образовывать хелатные комплексы с ионами большинства переходных металлов [1], их можно использовать в качестве сенсоров [2] и строительных блоков для металлорганических каркасов [3], известные в литературе как MOFs [4].

В данной работе был предложен метод синтеза лигандов с жестким фениленовым линкером на основе имидазола. Синтез проводили между карбонилдиимидазолом **1** и рядом производных бензальдегида с использованием в качестве катализатора хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) (схема 2). Реакцию проводили в отсутствии растворителя в инертной атмосфере (аргона или азота).

В качестве производных бензальдегида использовались: бензальдегид **2**, 4-гидроксибензальдегид **3**, анисовый альдегид **4**, 4-нитробезальдегид **5**, 4-бромбезальдегид **6** и терефталиевый альдегид **7**. Продукты выделялись с помощью колоночной хроматографии с высокими выходами. Структура синтезированных соединений анализировалась с помощью ИК и ЯМР спектрометрии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект №15-13-10023.

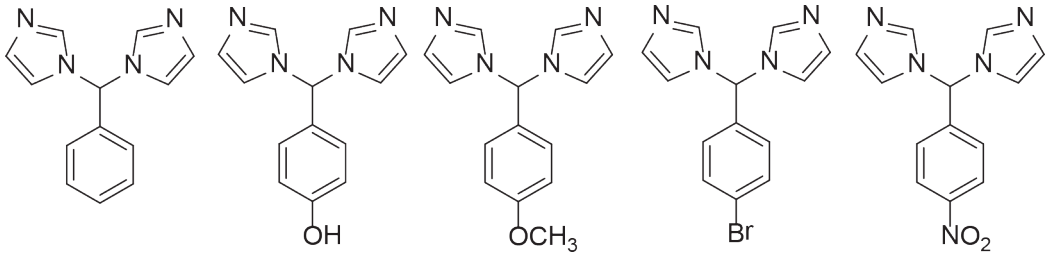


Схема 1.

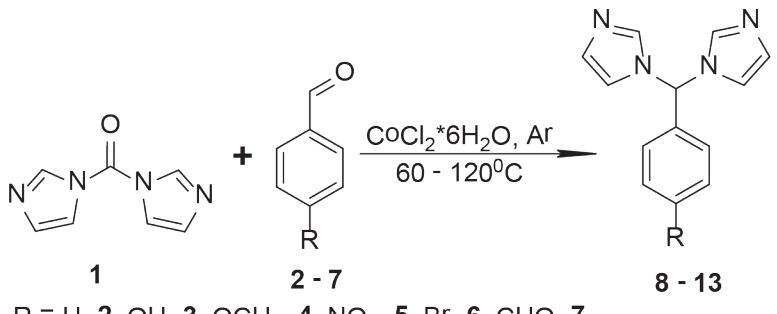


Схема 2. *Общая схема синтеза лигандов*

Список литературы

1. *Pettinari C.; Pettinari R. Coord. Chem. Rev., 2005.– 249.– 663–691.*
2. *Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. Chem. Rev., 2012.– №112.– P.1105–25.*
3. *Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T. V., Inorg. Chem. Commun., 2015.– №53.– 72–75.*
4. *Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Microporous Mesoporous Mater., 2004.– P.73.– 3.*

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4-ХЛОР-7-БРОМ-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА С АЗОЛАМИ

К.В. Костин[1]

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.С. Кузнецова[1,2]

[1]Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева
660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akuznetsova@tpu.ru

Из литературных источников известно, что производные 2,1,3-бензоксадиазолов, содержащие в молекулах фенольные или карбоксильные группы, образуют координационные соединения с переходными металлами [1, 2]. Однако в настоящее время известен лишь один пример пористого координационного полимера, имеющего бензофуразановый линкер. Полученный МОК имеет большую адсорбционную емкость по углекислому газу в сравнении с металлорганическими каркасными соединениями, синтезированными на основе селено- или тиобензодиазола [3]. Примеров координационных соединений, содержащих в качестве лигандов азолсодержащие производные 2,1,3-бензоксадиазолы, в литературе нет. В связи с этим получение соединений такого типа и изучение их комплексообразующих свойств является одной из актуальных задач современной химии.

Ранее нами были синтезированы производные 2,1,3-бензоксадиазолов, содержащие в положениях 4 и 6 одинаковые остатки азолов. Соединения **3, 4** были получены из соответствующих 6-азолил-4-бром-2,1,3-бензоксадиазолов (**1**), а соединение **5** из 4,6-дибром-2,1,3-бензоксадиазола (**2**).

Было установлено, что соединение **3** проявляет комплексообразующие свойства по отношению к ионам переходных металлов. Однако для построения координационных полимеров в качестве линкеров предпочтительнее использовать соединения, имеющие симметричную структуру. В связи с этим целью данной работы является изучение взаимодействия

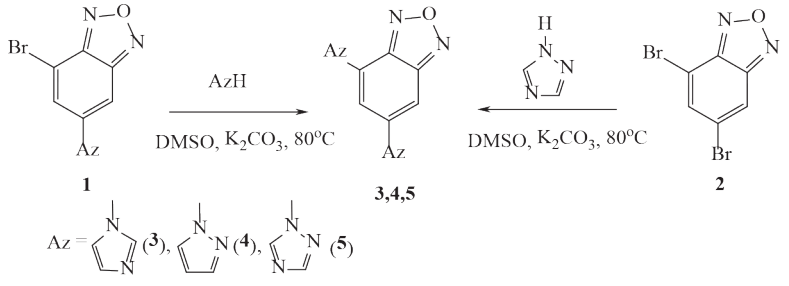


Схема 1.

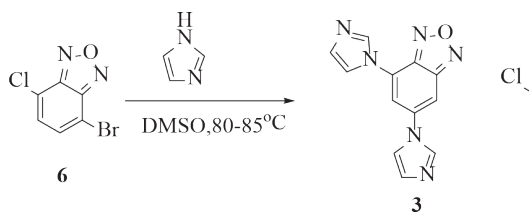


Схема 2.

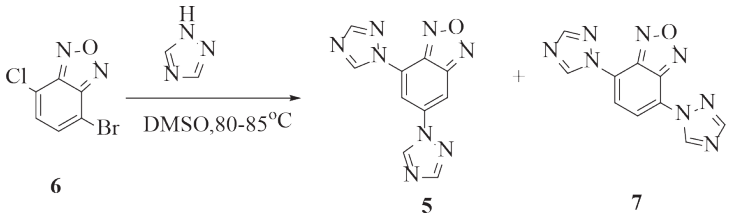


Схема 3.

4-хлор-7-бром-2,1,3-бензоксадиазола с некоторыми азолами.

Нами было найдено, что реакция 4-хлор-7-бром-2,1,3-бензоксадиазола (**6**) с имидазолом в условиях основного катализа протекает с образованием продукта кине-замещения – 4,6-диимидазолил-2,1,3-бензоксадиазола (**3**), а не ипсо-замещения – 4,7-диимидазолил-2,1,3-бензоксадиазола.

В тоже время взаимодействие соединения **6** с 1,2,4-триазолом приводит к образованию ожидаемого продукта реакции – 4,7-ди(1,2,4) триазолил-2,1,3-бензоксадиазола (**7**) и продукта кине-замещения – 4,6-ди(1,2,4)триазолил-2,1,3-бензоксадиазола (**5**).

Соединение **7** представляет особый интерес в качестве лиганда для получения координационных соединений, в связи с симметричностью молекулы и наличием ярко выраженных люминесцентных свойств.

Список литературы

1. *Lee S.Y., Kim C., // Inorg. Chem. Commun., 2017.– Vol.77.– P.6–10.*
2. *Amatori S. et.al. // Inorg. Chem., 2014.– Vol.53.– 4560−4569.*
3. *Song Ch. et.al. Dalton Trans., 2016.– 45.– 190–197.*

ВВЕДЕНИЕ ФАРМАКОФОРНЫХ ФРАГМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФОСФОРИЛУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ

И.А. Крутов[1], А.А. Валиева[1], С.С. Корнилов[1], Д.О. Никитин[2], А.В. Плотникова[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.Л. Гаврилова

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул.К.Маркса 68, cat_the_chemist@mail.ru

[2]Казанский государственный медицинский университет Минздрава России
420012, Татарстан, г. Казань, ул. Бутлерова 49

Модификация фармакофорными фрагментами соединений известных как биологически активные препараты – один из способов к созданию новых лекарственных средств. Гидразиды фосфорилированных карбоновых кислот известны как соединения проявляющие нейротропную активность [1]. Наиболее изучена нейротропная активность препаратов Фосеназид **1** (гидразид дифенилфосфорилуксусной кислоты) и КАПАХ **2** (2-[4-(диметиламино)фенил]-(2-хлорэтокси) фосфорилацетгидразид).

С целью изучения фармакологического профиля новых производных фосфорилуксусных кислот, нами предлагается: 1 направление – модификация **1** тиосемикарбазидным и триазольным фрагментами, биологическая активность которых широко известна [2, 3]; 2 направление - модификация (2-этокси)-2-оксоэтил)арилфосфиновых кислот **3 а–в**, структурных аналогов препарата КАПАХ **2**, с помощью фрагментов

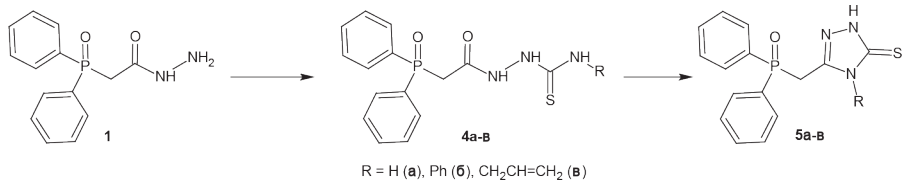


Схема 1.

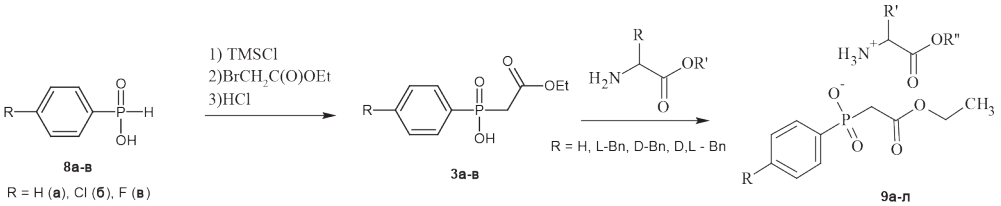


Схема 2.

α-аминокислот с целью получения N-замещенных аммониевых солей. В литературе приводятся данные, что соли КАПАХа обладают нейротропной активностью [4, 5].

С целью реализации 1-го направления, из гидразида **1** получены различные тиосемикарбазиды **4 а–в**, последние переведены в соответствующие 1,2,4-триазол-3-тионы **5 а–в** кипячением в водном растворе NaOH (схема 1). Триазолтионы **5** содержат в составе гетероцикла два нуклеофильных центра: экзоциклический атом серы и эндоциклический атом азота [6], что позволяет планировать дальнейшую S,N-модификацию различными электрофильными реагентами.

В рамках 2-го направления, из соответствующих арилфосфиновых кислот **8 а–в** был синтезирован ряд (2-этокси)-2-оксоэтил)арилфосфиновых кислот **3 а–в**, которые далее вовлекались во взаимодействие с эфирами α-аминокислот с образованием соответствующих солей **9 а–л** (схема 2).

Структура всех синтезированных соединений исследована комплексом физико-химических методов, состав подтвержден данными элементного анализа. Некоторые из полученных соединений исследовались на фармакологическую активность в КГМУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 14-23-00073-п.

Список литературы

1. *Тарасова Р.И., Москва В.В. // ЖОХ., 1997.– Т.67.– №9.– С.1483–1496.*
2. *Ş.G. Küçükgüzel, P. Çıkla-Süzgün. // European Journal of Medicinal Chemistry, 2015.– V.97.– №5.– P.830–870.*
3. *Shailey Singhal at al. // World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences, 2013.– V.2.– №6.– P.4661–4681.*
4. *Макарова Е.А. Дисс. ... Канд. биол. наук. Казанский Государственный медицинский университет, Казань, 2015.– 141.*
5. *Тарасова Р.И., Воскресенская О.В., Семина И.И., Москва В.В. // ЖОХ, 1998.– Т.68.– №8.– 1275–1280.*
6. *Rzhevskii A.A. at al. // Russ. Chem. Bull., 2012.– V.61.– №11.– P.2133–2136.*

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ $Zn(OAc)_2$ В ВОДЕ

А.К. Куанышева, М.А. Морозова
Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова

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

1,4-дизамещенные-1,2,3-триазолы являются важным классом гетероциклических соединений, имеющие широкое применение в органической химии, материаловедении, медицины [1]. Одним из путей синтеза замещенных триазолов является взаимодействие азидов с алкинами в

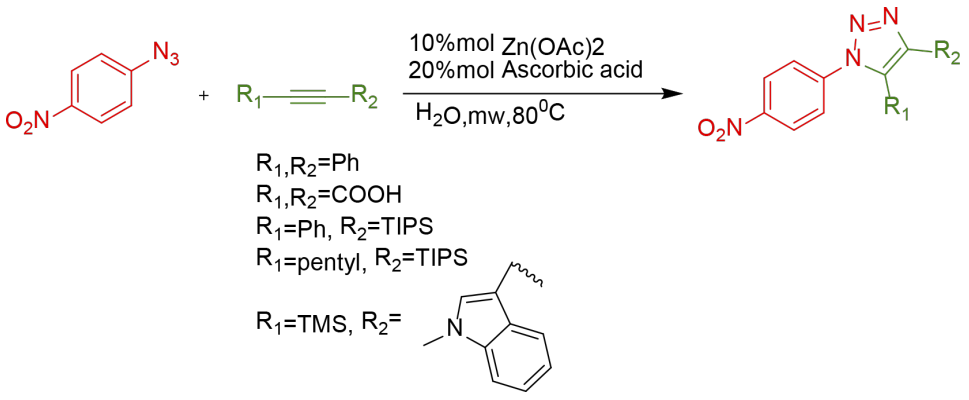


Схема 1.

присутствии металл-содержащих катализаторов [2].

Мы обнаружили, что $Zn(OAc)_2$ в воде является альтернативой многим известным каталитическим системам для синтеза 1,4-дизамещенных и 1,4,5-тризамещенных-1,2,3-триазолов. Разработанная каталитическая система позволяет предсказывать структуру 1,4,5-тризамещенного-1,2,3-триазола, основываясь на стерических факторах в структуре исходных реагентов (азида и интернального алкина).

Таким образом, мы разработали новый метод получения 1,4-дизамещенных и 1,4,5-тризамещенных-1,2,3-триазолов в присутствии каталитической системы $Zn(OAc)_2$ в воде.

Работа поддержана грантом РФФИ 18-33-00689 мол_а.

Список литературы

1. *Grammel M. // Nature Chemical Biology, 2013.– №9.– P.475–484.*
2. *Changlong W. // Coordination Chemistry Reviews, 2016.– V.316.– P.1–20.*

ОСОБЕННОСТИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА

А.А. Кугаевский
Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников;
начальник отдела технологического развития Р.Р. Мубаракшин

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

Полипропилен (ПП) относится к наиболее популярным полимерам с широкой областью применения. Это обусловлено возможностью точечного регулирования его структуры для конкретной области применения. Например, для изготовления биаксиально-ориентированных полипропиленовых пленок (БОПП), как правило, используется ПП с относительно высоким содержанием атактической фракции (АФ) (4–5 %масс.). Наличие атактических макромолекул обеспечивает малые времена релаксации, что, в условиях высоких скоростей переработки, позволяет материалу демонстрировать хорошую способность к ориентации. Специальные марки ПП для БОПП производятся полимеризацией в среде жидкого пропилена и газовой фазе. Выпуск данных марок по суспензионной технологии (реализована на ООО «Томскнефтехим») в настоящее время невозможен по причине получения ПП с малым содержанием АФ (не более 2,5) вследствие ее растворимости в гексан-гептановой фракции. Снятие ограничений по содержанию АФ в полимере позволит освоить выпуск пленочного ПП на ООО «Томскнефтехим», что актуально с экономической точки зрения, учитывая нахождение на территории предприятия производства БОПП.

Целью данной работы являлось определение влияния природы каталитической системы (КС) и условий полимеризации на стереоспецифичность процесса в среде углеводородного растворителя.

Проведенные на первом этапе эксперименты показали, что при увеличении времени полимеризации повышается содержание АФ в растворителе несоизмеримо с ростом выхода полимера за этот же период времени. Это может быть связано с наличием процессов экстракции АФ из частиц полимера в растворитель во время синтеза. С целью уменьшения данных процессов были проведены эксперименты в интервале температур полимеризации 55–70 °С, которые привели к снижению концентрации АФ в растворителе в 2 раза. Однако, анализ образцов полимера на содержание в них АФ методом растворения в кипящем п-ксилоле с последующим осаждением (в условиях охлаждения) показал незначительное увеличение АФ, что связано с общим снижением образования атактических макромолекул.

Известно [1], что помимо количественного содержания АФ в ПП важным параметром яв-

ляется наличие обособленных стереодефектов – «mmmr» (где m – мезо, а r – рацформа мономерной единицы по отношению к предыдущей) в макромолекулах, которые позволяют снизить межмолекулярные взаимодействия и, как следствие, улучшить ориентирующую способность материала. Данные по необходимому содержанию стереодефектов в полимерах для БОПП носят ограниченный и неоднозначный характер, однако большинство исследователей зачастую используют обратную величину – количество изотактических макромолекул, выраженных через долю мезопентад («mmmm»). По мнению авторов [1], для полимеров с содержанием «mmmm» менее 92 % имеется высокая вероятность демонстрации хорошей ориентируемости при производстве БОПП, даже в условиях пониженных значений по содержанию АФ.

По итогам литературного обзора были выбраны три типа КС, отличающихся природой стереорегулятора – внутреннего донора (на основе фталатов, диэфиров, сукцинатов), с использованием которых были получены различные образцы ПП. Как показали эксперименты, несмотря на одинаково пониженное содержание АФ, катализаторы на основе диэфирных внутренних доноров, при подобранных нами оптимальных условиях, позволяют получать полимер с содержанием мезопентад в целевой области – 89–90 %.

Таким образом, по итогам работы найден способ получения ПП для БОПП в среде углеводородного растворителя, в рамках которого были подобраны оптимальная КС на основе диэфирных внутренних доноров и условия полимеризации пропилена.

Список литературы

1. *Tamura S., Kuramoto I., Kanai T. The Effect of molecular structure of polypropylene on stretchability for biaxially oriented film // Polymer engineering and science, 2012.– 1383–1393.*

ПОЛУЧЕНИЕ МОЧЕВИН С АНТИПИРИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

А.В. Леппа
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева

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

Первый синтетический анальгетик группы пиразолона – 2,3-диметил-1-фенил-1,2-дигидропиразол-5-он (антипирин) и его производные широко применяются в медицинской практике в качестве действующих веществ известных лекарственных препаратов с торговыми названиями – «пирамидон», «анальгин», «йодантипирин» и т.д. Лекарственные средства на основе пиразолона обладают анальгетическим, противовоспалительным, жаропонижающим, а в случае йодантипирина – и противовирусным действием.

В свою очередь, мочевины являются перспективным классом органических веществ [1], сочетающих относительно малую токсичность и широкий спектр фармакологической активности. Так, 1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил] мочевина, зарегистрированная как препарат «галодиф», проявляет выраженные противосудорожные, антиконвульсивные, анальгезирующе и седативные свойства [2].

Модификации мочевин, связанные с включением в структуру фармакофорного фрагмента, например, антипиринового, могут сопровождаться синтезом соединений, представляющих интерес для специалистов фармакологического профиля.

Для получения N-замещенных мочевин часто используют методы, основанные на реакции изоцианатов с аммиаком или реакции аминов с изоцианатом аммония. Очевидно, что применение высокотоксичных специфических реагентов – изоцианатов – служит существенным ограничением этих методов. Поэтому целью данной работы является поиск и применение наиболее удобных методов для получения N-замещенных мочевин, а именно, N-антипирилмочевин.

В связи с этим, на наш взгляд, заслуживает внимания вторая известная группа методов – ре-

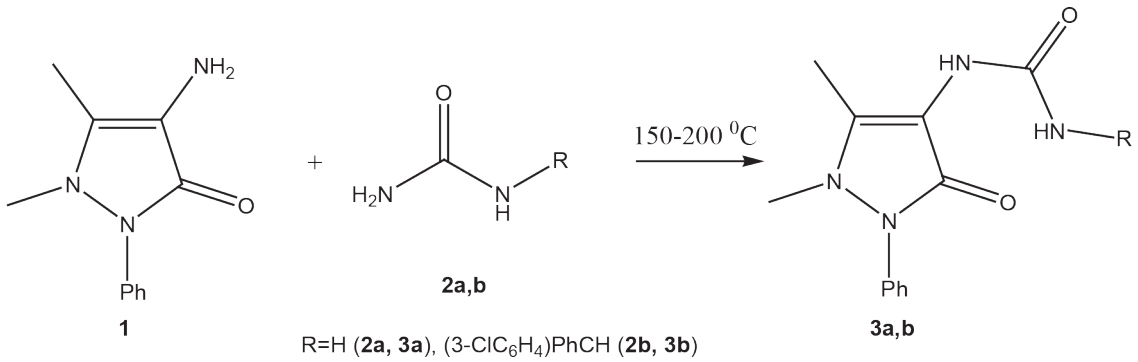


Схема 1.

акции переаминирования мочевин.

Нами показано, что при взаимодействии 4-аминоантипирина 1 с мочевинами 2a или 2b в условиях сплавления происходит образование соответствующих N-антипирилмочевин 3a или 3b соответственно.

Строение синтезированных антипирилмочевин 3a и 3b было доказано с использованием методов ИК-, ЯМР (^{1}H и ^{13}C), а для соединения 3a – сравнением значений $T_{пл}$ с литературными данными [3]. Отметим, что свойства 1,3-дизамещенной мочевины 3b не найдены в литературе.

Таким образом, реакцией переаминирования получены мочевины с фармакофорным антипириновым фрагментом. На основе взаимодействия 4-аминоантипирина 1 и галодифа 2b синтезировано новое соединение 3b, перспективное для исследования его биологической активности.

Список литературы

1. *Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевин.– Томск: Аграф-Пресс, 2007.– 164с.*
2. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К., Смагина М.И., Фатеева С.Н., Алугишвили З.З., Олейник Н.Б., Ахмеджанов Р.Р. // Бюллетень сибирской медицины, 2006.– Прил.2.– С.41–43.*
3. *Takahashi T., Hori M., Kanematsu K. // Yakugaku Zasshi, 1956.– Vol.76.– P.568–570.*

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВОГО ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛУРИЛА

А.В. Леппа
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева

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

Интерес исследователей к бисмочевинам бициклооктанового ряда (гликолурилам) основывается на их широком применении в различных отраслях промышленности. Эти соединения известны своими антибактериальными, ноотропными, нейротропными и др. полезными свойствами [1]. Одним из направлений химии гликолурилов является исследование их химических и супрамолекулярных свойств [2].

Антипириновый фрагмент является фармакофорным элементом, придающим биологическую активность органическим соединениям. Так, структура антипирина является ключевой для известных лекарственных препаратов: феназона, анальгина, амидопирина, йодантипирина.

В связи с этим, продолжение изучения химических свойств гликолурилов и получение на их основе новых структур с включением известных фармакофорных центров, в том числе антипиринового, можно отнести к реализации одного из традиционных принципов скрининга, и по настоящее время применяемых при создании новых БАВ.

В качестве объекта для изучения химических свойств был выбран 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион 1 (гликолурил), а

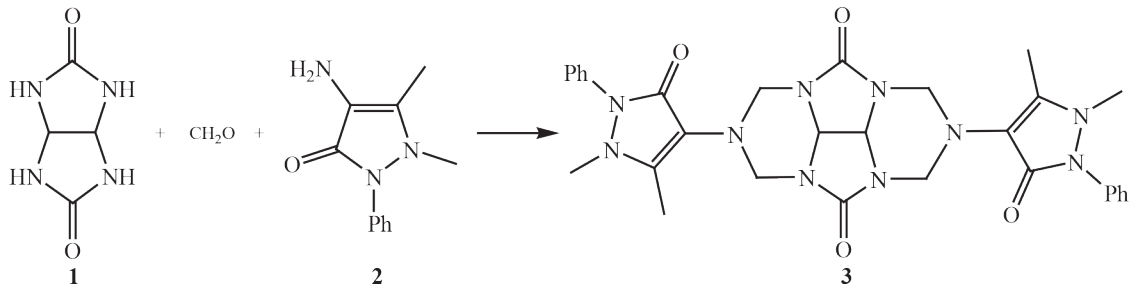


Схема 1.

реагентом для введения фармакофорной группировки послужил 4-аминоантипирин 2.

На основе реакции Манниха (где гликолурил 1 использовался в качестве соединения, имеющего подвижные атомы водорода) нами было успешно синтезировано новое тетрациклическое производное 3 с антипириновыми фрагментами. Отметим высокую эффективность и простоту реализации подобного подхода – реакция проводилась в мягких условиях, а выход целевого продукта составил более 80%.

Строение нового полученного соединения 3 было установлено с использованием современных физико-химических методов анализа: ЯМР (^{1}H и ^{13}C), ИК-спектроскопии. Литературные сведения о свойствах вещества 3 не найдены.

Для сравнения уточним, что ранее подобным методом исследователями были получены тетрациклические системы с включением других аминосодержащих фрагментов [3], однако, в более жестких реакционных условиях и с меньшими выходами.

Резюмируя, отметим, что взаимодействие гликолурила 1 с формальдегидом и 4-аминоантипирином 2 в простых условиях привело к образованию нового тетрациклического продукта 3 – структуры-кандидата БАВ.

Список литературы

1. *Kravchenko A.N., Baranov V.V., Gazieva G.A. // Russ. Chem. Rev., 2018.– Vol.87.– №1.– P.89–108.*
2. *Stancl M., Hodan M., Sindelar V. // Organic Letters, 2009.– Vol.11.– №18.– P.4184–4187.*
3. *Салькеева Л.К., Шибаева А.К., Бакибаев А.А., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Салькеева А.К. // Журн. общ. хим., 2014.– Т.84.– №2.– С.344–345.*

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАВ

А.Е. Малмакова[1], П. Даулетбай[1], О. Ахметсадык[2], С. Танабаева[2], П. Бұрханова[2], А. Дулатбаев[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник В.К. Ю[1,2]

[1]АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106

[2]Казахстанско-Британский технический университет 050000,
Казахстан, Алматы, ул. Толе-би 59, a.malmakova@mail.ru

Не секрет, что в обществе существует отрицательное отношение к химии как отрасли промышленности, дающей высокий вклад в загрязнение окружающей среды, и представляющей повышенную опасность. С другой стороны, химия способна и создает новые реагенты, препараты, катализаторы и разнообразные материалы, необходимые для человека. Развитию современной химии характерна тенденция ужесточения экологических норм и переход на безопасные и эффективные материалы и технологии.

Основным научным направлением наших исследований является синтетический поиск новых биологически активных препаратов в ряду азагетероциклов. Среди синтезированных веществ обнаружены средства для обезболивания, купирования сердечных аритмий, иммунокорректоры, ингибиторы роста болезнетворных микроорганизмов, геропротекторы, стимуляторы роста растений и др. [1–3]. Для пролонгирования

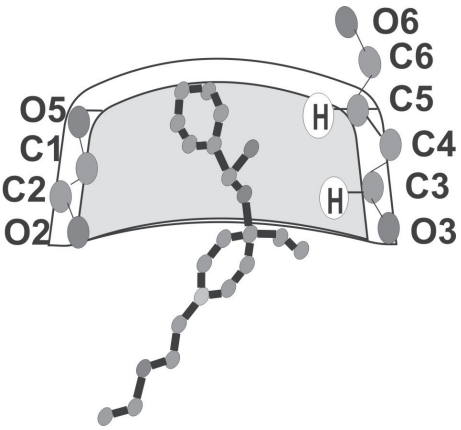


Схема 1.

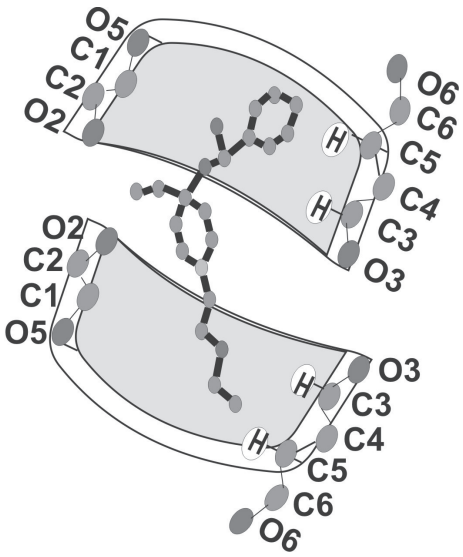


Схема 2.

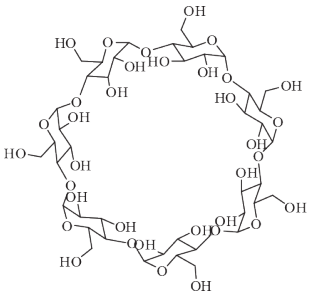


Схема 3.

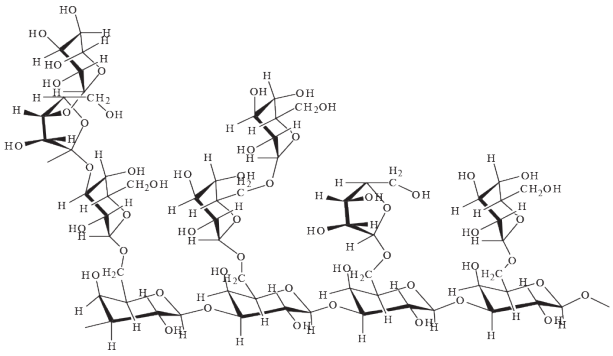


Схема 4.

биологического действия получены комплексы включения 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-4-бензоилоксипиперидина (казкаин) с β-циклодестрином (β-ЦД). Показано, что Казкаин-гидрохлорид образует 1:1 ассоциаты β-ЦД, в которых молекула казкаина включается во внутреннюю полость молекулы β-ЦД бензоильным заместителем. В случае казкаин-основания формируются ассоциаты состава 2 : 1, в которых молекула казкаина располагается во внутренних полостях двух молекул β-ЦД, с одной стороны бензоильным и с другой этоксиэтильным заместителями [4]. Как и ожидалось, включение казкаина в β-ЦД привело к пролонгированию местноанестезирующего действия, снижение токсичности и появление анальгетической активности у комплекса с казкаином основанием.

В продолжение описанных НИР основной идеей настоящего сообщения является поиск путей повышения эффективности действия (усиление активности, пролонгирование, снижение токсичности и др.) биологически активных веществ (казкаина и стимулятора роста растений Каз-6) пиперидинового ряда и применяемых лекарственных препаратов (димедрола и толперизона) иммобилизацией их β-ЦД и арабиногалактан. Изучаемые объекты (БАВ) относятся к достаточно сложным по структуре органическим азагетероциклам, обладающим биологической активностью, но не лишенных недостатков. Для достижения намеченной цели синтезированы ассоциаты БАВ как в виде гидрохлоридов, так и оснований, с β-ЦД и арабиногалактаном в соотношении БАВ : полимер = 1 : 1 и 1 : 2. Оказалось, что ассоциаты БАВ-основание с арабиногалактаном представляют из себя жидкости. Образование ассоциатов контролировалось методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Подготовлены образцы для оценки биоэффективности ассоциатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Республики Казахстан, грант №AP05131486/ГФ5.

Список литературы

1. *Yu V.K., Nagimova A.D., Praliev K.D., Shin S.N. and De Kimpe N. // Pharm. Chem. J., 2002.– Vol.36.– P.382–384.*
2. *Kabdraisova A.Zh., Faskhutdinov M.F., Yu V.K., Praliev K.D., Fomicheva E.E., Shin S.N. and Berlin K.D. // Chem. Nat.Compd., 2007.– Vol.43.– P.437–440.*
3. *Yu V.K., Kabdraissova A.Zh., Praliyev K.D., Shin S.N. and Berlin K.D. // J. of Saudi Chem. Soc., 2009.– Vol.13.– P.209–217.*
4. *Kemelbekov U.S., Hagenbach A., Lentz D., Imachova Sh.O., Pichkhadze G.M., Rustembekov Zh.I., Beketov K.M., Praliev K.D., Gabdulkhakov A., Guskov A., Saenger W. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2010.– 68:323–330.– DOI 10.1007/s10847-010-9791-7.– P.323–330.*

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИ(1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)АДАМАНТАНА

Р.Д. Марченко

Научный руководитель – д.х.н., инженер-исследователь НОЦ имени Кижнера А.С. Потапов

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

Соединения, включающие азольный цикл, используются в медицине, биохимии, аналитической и координационной химии. Возможность получения координационных полимеров на основе азолов позволяет использовать их в процессах разделения и хранения газов, очистки (в том числе селективной) от ионов металлов, в катализе.

Большой интерес для координационной химии представляют бидентантные лиганды на основе азолов благодаря их способности образовывать двух- и трехмерные полимерные координационные соединения. Одним из перспективных строительных блоков является 1,3-бис(1,2,4-триазолил)адамантан. Украинская группа исследователей совместно с немецкими коллегами предложила синтез бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантана из 1,3-диаминоадамантана и диметилформамид азина в кипящем ксилоле с п-толуолсульфокислотой в качестве катализатора [1]. Группа китайских авторов синтезировала бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан путём растирания адамантана и 1,2,4-триазола в присутствии бромида алюминия и тетрабромметана [2]. Однако данная реакция сопряжена с определённым риском при использовании токсичного и высоко реакционноспособного агента – бромида алюминия. Нами был предложен ранее

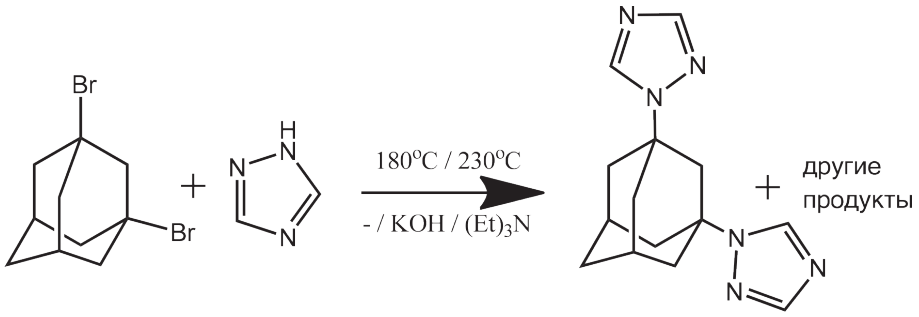


Схема 1.

Таблица 1.

Температура	180 °C	230 °C
Без основания	БТАА	БТАА (33 %)
С гидроксидом калия	БТАА + 1-гидрокси-3-(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан + следы 1-гидрокси-3-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана	БТАА + 1-гидрокси-3-(1,2,4-триазол-1-ил)адамантан + 1-гидрокси-3-(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан (55 %)
С триэтиламином	БТАА + 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантан	БТАА + большое количество побочных продуктов (119 %)

[3] и развит в настоящей работе способ синтеза бис(1,2,4-триазол-1-ил)адамантана (БТАА) методом сплавления.

Нами было проведено сплавление 1,3-дибромадамантана с 1,2,4-триазолом при 180 и 230 °C. Мы изучили изменение состава продуктов реакции при использовании неорганического (KOH) и органического (триэтиламин) оснований. Мольное отношение компонентов в исходной смеси составило 1 : 3 : 3 для 1,3-дибромадамантана, 1,2,4-триазола и основания (при наличии) соответственно.

Продукты реакции были извлечены хлороформом с промывкой водой, экстракты были исследованы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Результаты синтезов по данным ГХ/МС представлены в таблице, указаны выходы технического продукта.

Простым методом синтеза БТАА является сплавление реагентов без использования оснований. Была показана возможность получения 1,3-бис(1,2,4-триазол-4-ил)адамантана с использованием триэтиламина, дальнейшее варьирование условий может увеличить выход данного изомера. Синтез с гидроксидом калия приводит к образованию гидроксипроизводных моноазолиладамантанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-60149 мол_а_дк.

Список литературы

1. *Senchyk G.A., Lysenko A.H. et al. // Acta Crystallographica Section C., 2008.– V.64.– Issue 3.– P.m246–m249.*
2. *Wei Z., Li J. et al. // Tetrahedron, 2014.– V.70.– Issue 7.– P.1395–1400.*
3. *Marchenko R., Potapov A. // Molbank, 2017.– V.2017.– Issue 4.– P.M968.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Миронова
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iam6@tpu.ru

За последние 5 лет было опубликовано 6939 статей с упоминанием ‘hypervalent iodine’ в изданиях, рецензируемых международными базами Scopus и Web of Science. Соединения поливалентного иода проявляют реакционную способность, подобную переходным металлам, однако, имеют такие важные преимущества как экологичность и ресурсоэффективность [1]. Данные вещества широко используются в тонком органическом синтезе в качестве селективных реагентов для окисления и функционализации различных органических субстратов. Так, например, соединения поливалентного иода применяются в реакциях образования C–C, C–N, C–S, C–F связей, важных окислительных превращениях, перегруппировках, аминировании, а также в реакциях, катализируемых переходными металлами [1–3, 4]. Существующие реагенты на основе поливалентного иода, как, например, IBX (2-иодоксибензойная кислота) и DMP (реактив Десс-Мартина), имеют ограниченное применение и требуют особых условий проведения реакций, поэтому поиск новых окислительных реагентов, обладающих высокой активностью и селективностью, а также соответствующих принципам «зеленой» химии, является весьма актуальным [1–2, 5].

2-Иодоксибензолсульфокислота (IBS) - сульфоаналог 2-иодоксибензойной кислоты – проявляет более сильные окислительные свойства по сравнению с предшественником благодаря сильной электроноакцепторной сульфо-группе в ее составе. Ранее получение IBS было затруднено, поскольку данное вещество хорошо растворимо в воде, так же, как и окислитель, используемый для ее получения, более того, оно обладает высокой реакционной способностью даже по отношению к растворителям. Нами была проведена оптимизация получения 2-иодоксибензолсульфокислоты, при этом использовались различные окислители (схема 1). Это позволило нам впервые выделить IBS в чистом виде и провести

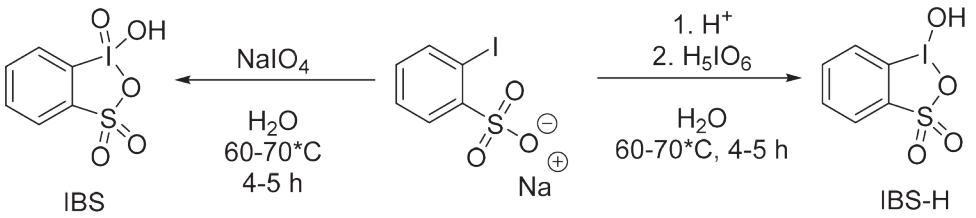


Схема 1. *Получение 2-иодоксибензолсульфокислоты и 2-иодозилбензолсульфокислоты из 2-иодбензолсульфоната натрия*

рентгеноструктурный анализ.

При использовании в качестве окислителя иодной кислоты HIO_4 было замечено, что окисление 2-иодбензолсульфокислоты протекает с образованием соединения иода (III) – 2-иодозилбензолсульфокислоты (IBS-H) (схема 1). Данный факт подтверждается ЯМР ^1H, ^{13}C спектроскопией.

Использование периодата натрия при окислении 2-иодбензолсульфоната натрия образуется 2-иодоксибензолсульфокислота, о чем также свидетельствует ЯМР спектроскопия.

Полученные реагенты исследовались в реакциях окисления различных органических субстратов. Было обнаружено, что 2-иодозилбензолсульфокислота и 2-иодоксибензолсульфокислота способны окислять гидроксилсодержащие соединения до карбонильных, при этом стоит отметить, что IBS-H является менее активной, чем IBS.

Список литературы

1. *Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– 468.*
2. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.*
3. *Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.– 1–4.*
4. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. //Chem. Rev., 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.*
5. *Dess D.B.; Wilson S.R.; Martin J.C. // J. Am. Chem. Soc., 1993.– 115.– 2488−2495.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ С АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ГРУППОЙ

Л.А. Михеева, С.И. Гамзатова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyubov.m.97@mail.ru

На большинстве нефтехимических предприятий образуется значительное количество промежуточных и побочных продуктов нефтепереработки, которые не находят квалифицированного применения. Часть из них так и остается отходами, а другая может стать сырьем для получения новых веществ и материалов. Такими побочными продуктами являются фракции жидких продуктов пиролиза, которые используются для получения нефтеполимерных смол (НПС).

В данной работе сырьем для получения НПС являются фракция C_9 и дициклопентадиеновая фракция (ДФ). Фракция C_9 состоит из предельных углеводородов: бензол, толуол, ксилол, пропилбензол, этилбензол, этилметилбензол и непредельных: стирол, винилтолуол, α-метилстирол, β-метилстирол, циклопентадиен, дициклопентадиен, метилдициклопентадиен, инден [1]. Фракция ДФ также включает предельные и непредельные компоненты, но эта фракция обогащена дициклопентадиеном (до 50–56 %). НПС были получены каталитической полимеризацией непредельных углеводородов указанных фракций с использованием каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$. Полученные смолы не содержат в своем составе никаких функциональных групп, поэтому обладают невысокой адгезией и малой устойчивостью к окислению кислородом. Для избавления от данных недостатков, а также повышения эксплуатационных характеристик и расширения областей использования необходимо осуществлять модифицирование смол за счет

Таблица 1. Свойства смол и покрытий на их основе

Образец	Адгезия, балл	Твердость, кг	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм	Толщина пленки, мкм	Адгезия, кг/см2	Температура размягчения, °С
$НПС_{С9}$	1	0,2	1	20	40	14,9	69
$НПС_{ДФ}$	2	0,2	1	16	40	13,4	62
$N–НПС_{С9}$	4	0,4	1	20	60	10,9	не плавится
$N–НПС_{ДФ}$	3	0,4	1	20	60	13,9	не плавится

внедрения различных функциональных групп в состав молекулы.

Целью работы является синтез модифицированных нефтеполимерных смолы с азотсодержащей группой и изучение их свойств.

В качестве объектов исследования в работе используют нефтеполимерные смолы на основе фракции $С_9$ ($НПС_{С9}$), дициклопентадиеновой фракции ($НПС_{ДФ}$) и нитрованные нефтеполимерные смолы этих же фракций $N–НПС_{С9}$ и $N–НПС_{ДФ}$.

Синтез модифицированных смол проводят концентрированной азотной кислотой в растворе ксилола. Кислоту прикапывают в течение 20 минут при температуре 40 °С, после чего температуру повышают до 60 °С и поддерживают данное значение в течение 3 часов. По окончании времени синтеза реакционную смесь промывают дистиллированной водой до нейтральной среды и сушат при комнатной температуре.

Полученные смолы ($НПС_{С9}$, $НПС_{ДФ}$, $N–НПС_{ДФ}$, $N–НПС_{С9}$) используют для получения лакокрасочных покрытий. Температура размягчения смол и характеристики покрытий исследуются с применением стандартных методов: метод решетчатых надрезов или метод количественного определения адгезии лакокрасочных покрытий по силе отрыва, определение прочности пленки при ударе, определение эластичности пленки при изгибе, определение твердости лакокрасочного покрытия, определение температуры размягчения по методу кольца и шара (таблица 1).

Покрытия наносят на предварительно отчищенные от загрязнений и обезжиренные ацетоном металлические пластины методом полива [2].

Известно, что исходные смолы достаточно редко используются в качестве самостоятельных пленкообразователей. Введение полярной нитрогруппы в состав модифицированных смол не ухудшило характеристики их покрытий, поэтому модифицированные смолы могут быть использованы для получения композиций, например с битумом или окисленными растительными маслами.

Список литературы

1. *Волгина Т.Н., Мананкова А.А., Сорока Л.С. Лабораторный практикум по промышленной органической химии.– Томск: Изд-во ТПУ, 2009.– 92с.*
2. *ГОСТ 8832-76 (ИСО 1514-84) Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания.*

СИНТЕЗ НОВОГО 2–OAc ГАЛАКТОЗИЛ-АКЦЕПТОРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛУЧЕНИИ СИАЛИЛ-(α2-3)-ГАЛАКТОЗНОГО БЛОКА

М.О. Нагорная[1], Л.О. Кононов[2]
Научный руководитель – к.х.н., Е.В. Степанова

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Nagmari1307@tpu.ru

[2]Институт Органической Химии имени Н.Д. Зелинского РАН
119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 47

В настоящее время в химии углеводов особый интерес вызывают многие гликоконъюгаты клеточных стенок, в частности гликопротеины с сиаловыми кислотами. Они участвуют во многих клеточных процессах, таких как вирусная инфекция, воспаление и межклеточная адгезия [1–2].

Многие гликоконьюгаты представляют собой сиалоолигосахариды, содержащие дисахаридный фрагмент сиалил-(альфа-2-3)-галактозы, присоединенный к самым разнообразным углеводным структурам. Получение же таких сиалильных фрагментов существенно зависит не только от гликозил-донора, но и от природы гликозил-акцептора. Данная стадия получения сиалильных фрагментов является наиболее сложной и часто сопровождается низкими выходами и плохой селективностью. В дополнение ко всему часто сиалильный донор подвергается реакции элиминирования с получением побочного продукта [3].

Поэтому в настоящее время весьма актуальным в химии углеводов является поиск гликозил акцепторов для получения олигосахаридов, которые бы направляли реакцию по нужному пути и обеспечивали стереоселективность.

В настоящей работе нами был предложен метод синтеза нового 2-OAc галактозил-акцептора, который был успешно применен для получения сиалил-(α2-3)-галактозного блока.

Для получения соединения **5** нами был стнтезирован галактозил акцептор **4** в две стадии. На первой нами был получен 2-ацетилгалактопиранозид **2** путем кислотно-катализируемого алкоголиза тетраацетата 1 с использованием системы $CHCl_3$/EtOH/HCl [4]. Далее вводили 4,6-бензилиденовую группу для получения 3-OH гликозил акцептора **4**.

В ходе реакции получения дисахарида **5** нами было обнаружено влияние концетрации

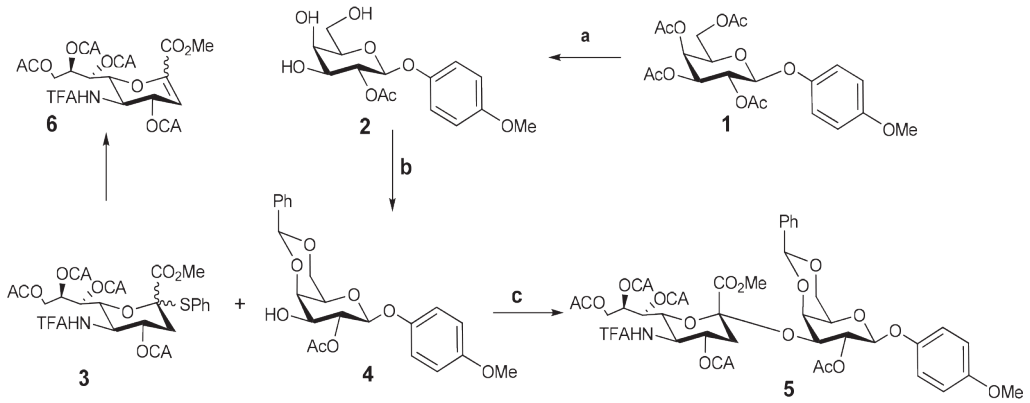


Рис. 1. *Синтез нового сиалил-(α2-3)-галактозного блока*

Реагенты и условия: a. $CHCl_3$/EtOH/HCl , 30 °C , 12 ч; b. $PhCH(OMe)_2$, TsOH, MeCN, 20 °C, 18 ч; c. NIS, TfOH, MS 3 Å, MeCN, 40 °C

Таблица 1. Выходы и соотношение изомеров в реакциях получения дисахарида **5**

	С (концентрация) ммоль/л			
	5	50	100	150
Выход дисахарида **5**	21%	58%	68%	75%
Выход гликаля **6**	75%	31%	18%	21%
Отношение α : β изомеров дисахарида	10 : 1	8,3 : 1	9,1 : 1	7,7 : 1

сиалил-донора и галактозил акцептора на выход и стереоселективность реакции (табл. 1), а также степень образования побочного продукта – гликаля **6**.

По результатам таблицы видно, что увеличение концентрации в целом приводит к более высоким выходам и снижению образования гликаля **6**, в то время как не выявлено существенного влияния на стереоселективность. Работа выполнена при поддержке РНФ №16-13-10244, РФФИ 18-33-00365.

Список литературы

1. *Varki A. // Nature, 2007.– 446.– 1023–1029.*
2. *Rich J.R.; Withers S.G. // Nat. Chem. Biol., 2009.– 5.– 206–215.*
3. *Birberg W.; Lönn H. // Tetrahedron Lett., 1991.– 32.– 7453–7456.*
4. *Stepanova E.V.; Nagornaya M.O. Filimonov V.D. // Carbohydr. Res., 2018.– 458–459.60–66.*

РАЗРАБОТКА ПУТЕЙ СИНТЕЗА ФЕНОЛЬНЫХ ГЛИКОЗИДОВ САЛИЦИЛОВЫХ КИСЛОТ

Д.С. Назарова
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.В. Степанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Целью данной работы являлась разработка методов синтеза природных гликозидов сложных эфиров салициловых кислот. Эти соединения известны противовоспалительными и анальгезирующими свойствами, поэтому они представляют широкий интерес с точки зрения медицины. Однако выделение их из природного сырья – трудоемкий процесс, т.к. их содержание в растениях крайне мало и для получения нескольких миллиграммов гликозидов необходимо переработать большое количество природного сырья, что может стать причиной сокращения численности некоторых видов растений. Предложенный нами метод синтеза может сделать эти соединения более доступными для дальнейшего изучения их биологических свойств.

Фенолгликозиды – природные соединения, имеющие в составе фенольный фрагмент (агликон) и фрагмент моносахарида. Они наиболее широко распространены в растениях семейства Salicaceae и обладают высокой биологической активностью. Благодаря этим свойствам растения, содержащие данные соединения, издавна применялись в народной медицине. Например, почки тополя черного использовались в качестве бактерицидного и ранозаживляющего средства [1]. С точки зрения биологической активности наибольший интерес вызывают фенольные гликозиды, агликоны которых являются производными салициловой кислоты, т.к. салициловая кислота обладает антисептическими и антибактериальными свойствами, а ее сложные эфиры, в частности бензилсалицилат – эстрогенной активностью [2].

В данной работе мы разработали и осуществили основные стадии синтеза трихокарпина, дезокситрихокарпина и трихозида (рис. 1).

Для начала рассмотрим синтез трихозида. На первой стадии мы получили бензиловый эфир 5-гидрокси-2-метоксибензойной кислоты **8** путем метилирования бензилового эфира 2-гидрокси-5-ацетоксибензойной кислоты **5** и последующего дезацетилирования в системе HCl–EtOH–$CHCl_3$. Далее мы гликозилировали полученное соединение методом Кенигса-Кнорра, используя в качестве гликозидного донора ацетобромглюкозу, с получением тетраацетилтрихозида **11** [3]. Реакция катализируется оксидом серебра в хинолине. Последним этапом мы дезацетилировали полученное вещество и разделяли полученные природные гликозиды трихозид **17** и 6-О-ацетилтрихозид **14** методом колоночной хроматографии в системе $CHCl_3$–EtOH (15 : 1 → 5 : 1).

Аналогичным способом мы провели синтез трихокарпина, используя в качестве агликона бензиловый эфир 2,5-дигидроксибензойной кислоты **3**, полученный путем конденсации 2,5-дигидроксибензойной кислоты **1** с бензилбромидом. Полученный агликон ацетилировали уксусным ангидридом, защитив таким образом одну гидроксильную группу. Эта стадия нужна,

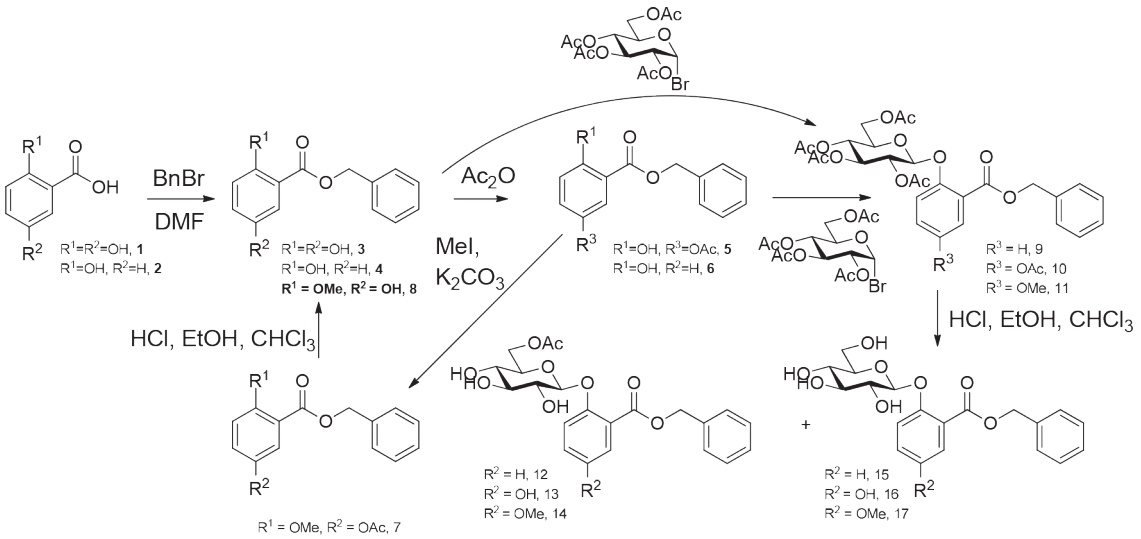


Рис. 1. *Общая схема синтеза*

чтобы избежать возможность дальнейшего гликозилирования по обоим гидроксилам. Следующие стадии аналогичны стадиям предыдущего синтеза.

Для синтеза агликона дезокситрихокарпина использовали 2-гидроксибензойную кислоту **2**. После получения агликона **4** сразу гликозилировали с получением тетраацетилдезокситрихокарпина **9**.

В результате полного синтеза мы получили трихозид **17** и 6-О-ацетилтрихозид **14**. Также мы получили пентаацетилтрихокарпин **10** и тетраацетилдезокситрихокарпин **9**, которые после удаления защитных групп будут превращены в соответствующие природные гликозиды. Таким образом в дальнейшем мы планируем совершенствовать предложенный нами метод.

Список литературы

1. *Liu H.X., Tan H.B., Qiu S.X. // J. Asian Nat. Prod. Res., 2016.– 18.– 6.– 535–541.*
2. *Charles A.K., Darbre P.D. // J Appl Toxic., 2009.– 29.– 5.– 422–434.*
3. *Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е., Образование и расщепление гликозидных связей.– М., 1978.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПОДОГРЕВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ

Д.В. Непронов, О.И. Сычева
Научный руководитель – д.т.н, профессор Ю.А. Писаренко

Московский технологический университет
119454, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 78, nepronow@yandex.ru

Ректификация является энергоёмким процессом разделения. Большая часть сообщаемой ректификационной колонне энергии рассеивается (диссипирует) вследствие протекающих в колонне необратимых процессов смешения, движущихся в ней противотоком потоков жидкости и пара. В связи с этим, термодинамический К.П.Д. колонны невысок, – процесс ректификации сопровождается заметной потерей эксергии, а термодинамическая оптимизация процесса является в настоящее время актуальной задачей.

Обычно подвод тепловой энергии осуществляют к кубу колонны, вместе с тем, энергия в виде тепла может быть передана с потоком питания, посредством его предварительного подогрева. Цель данной работы состояла в оценке влияния предварительного подогрева исходной смеси на термодинамическую эффективность

процесса. В качестве критерия использована функция W, представляющая потерю работоспособности энергии (потерю эксергии):

$$W = Q_H \cdot \frac{T_H - T_0}{T_H} + Q_R \cdot \frac{T_R - T_0}{T_R} + Q_C \cdot \frac{T_C - T_0}{T_C} \quad (1)$$

где Q_H – тепло, используемое для предварительного подогрева исходной смеси; Q_R – тепло, подведенное к кипятильнику; Q_C – тепло, отводимое из конденсатора; T_H – температура исходной смеси на выходе из подогревателя; T_R, T_C – температуры в кубе и конденсаторе колонны, соответственно; T_0 – температура окружающей среды.

В качестве объекта исследования рассматривали процесс разделения бинарной смеси метанол–вода. На разделение поступала смесь эквимольного состава в количестве 100 кмоль/час при давлении 1 атм и температуре 293,15 K. Вычислительный эксперимент проводили с использованием программного пакета Aspen Plus. Задачу расчета ректификационной колонны решали в проектной постановке с помощью блока DSTWU, фиксируя степень отделения веществ: 0,99 для метанола и 0,01 для воды. Изменение тепловой нагрузки на подогреватель исходной смеси в интервале от 0 кВт до 1850 кВт осуществляли с помощью блока Sensitivity.

Результаты расчета представлены на рис. 1.

Графическая зависимость (рис. 1) существенно нелинейна. Как показал расчет, в некоторых случаях нелинейность приводит к появлению экстремумов на данной зависимости. Следовательно, вопрос о целесообразности предварительного подогрева исходной смеси не может быть решен однозначно, как это часто рекомендуют делать – подавать смесь в колонну в том состоянии, в котором она поступает на разделение, а выбор состояния исходной смеси должен быть сделан с учетом ее физико-химических свойств.

В рассмотренном примере потеря работоспособности (эксергии) может быть значительно сокращена за счет выбора оптимальной температуры подогрева исходной смеси. При $T_H = 293{,}15$ K потери эксергии составляют $W = 93{,}85$ кВт, в то время как при $T_H = 350{,}03$ K потери эксергии снижаются до 78,29 кВт, то есть на 16,6 %.

Вывод. Широкое распространение процесса ректификации в химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности, а также наличие в данных отраслях крупнотоннажных производств, при правильном выборе условий подачи питания в колонну приводит к существенной экономии энергии, что и позволяет сделать предложенная нами методика.

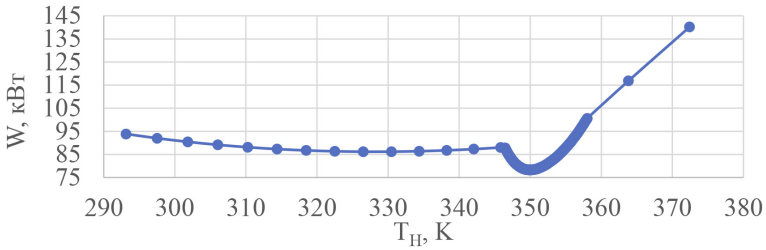


Рис. 1. *Зависимость потери эксергии от температуры потока питания колонны*

Список литературы

1. *Додж Б.Ф. Химическая термодинамика.– М.: Иностранной Литературы, 1950.– 783с.*
2. *Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделения многокомпонентных смесей.– М.: Химия, 1965.– 368с.*
3. *Бродянский В.М. Эксергетический метод термодинамического анализа.– М.: Энергия, 1973.– 296с.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ, АНИОН-РАДИКАЛЫ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2-{[БИС(4-АМИНОФЕНИЛ)]АМИНОМЕТИЛ}-9Н-ТИОКСАНТЕН-9-ОНА, 2-{[БИС(4-НИТРОФЕНИЛ)] АМИНОМЕТИЛ}-9Н-ТИОКСАНТЕН-9-ОНА И ИХ СУЛЬФОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Д.С. Одинцов
Научный руководитель – д.х.н. Л.А. Шундрин

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, odintsov@nioch.nsc.ru

В последние 15 лет очень большое внимание уделяется развитию технологий энергонезависимых электронных запоминающих устройств «сэндвичего» типа на основе органических полимеров. Основная проблема создания таких устройств заключается в поиске оптимальных электроактивных полимерных структур с пендантными группами разного строения, электрохимические свойства которых определяют низкий вольтаж ON/OFF переключений устройств энергонезависимой памяти. Пендантные группы должны обладать обратимостью по отношению к переносу электрона и термостабильностью.

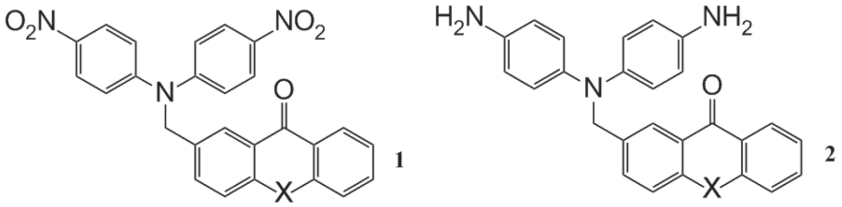
Были синтезированы 2-{[бис(4-аминофенил)]аминометил}-9Н-тио-ксантен-9-он, 2-{[бис(4-нитрофенил)]аминометил}-9Н-тиоксантен-9-он, соответствующие сульфоновые производные (рис. 1),и изученоих электрохимическое восстановление (ЭХВ) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в ДМФА и MeCN.Структуры соединений содержат два фрагмента: тиоксантеноновый и динитродифениламинный (**1a,b**) или тиоксантеноновый и диаминодифениламинный (**2a,b**), причем в случае **1a,b** каждый из фрагментов способен к обратимому одноэлектронному ЭХВ.

Методом ЦВА показано, что ЭХВ обоих фрагментов соединений **1a,b** происходит независимо из-за наличия метиленовой линкерной группы, соединяющей фрагменты, которая препятствует обмену π-электронами между фрагментами. Для соединений **2a**, **2b** 9Н-тиоксантен-9-оновая и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидная группы определяют потенциалы их ЭХВ, которые равны соответственно –1,63, –1,05 (В) отн. н.к.э. в ДМФА, а первая волна восстановления одноэлектронна и обратима. Потенциалы ЭХВ **2a**, **2b** близки к соответствующим потенциалам исходных 9Н-тиоксантен-9-онов [1] и не зависят от наличия диаминодифениламинового фрагмента.

Стационарным электролизом при потенциалах восстановительных пиков в сочетании с ЭПР-спектроскопией получены и интерпретированы спектры ЭПР анион-радикалов (АР) соединений **1a**, **1b**, **2a**, **2b**. Показано, при ЭХВ **2a,b** на потенциале первого пика наблюдаются спектры ЭПР парамагнитных частиц, соответствующие АР **2a,b** с полной локализацией неспаренного электрона на 9Н-тиоксантен-9-оновом и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидном фрагментах соответственно.

Методом ЭПР и квантовохимическими расчетами на уровне (U)B3LYP/6þ31+G* показано, что в АР соединений **1a,b** системы π-электроновспособных к обратимому одноэлектронному восстановлению фрагментов работают «независимо» в отношении одноэлектронного переноса.

Методом темогравиметрического (ТГ) анализа соединений **1a**, **1b** показана высокая термическая устойчивость 9Н-тиоксантен-9-оновой и 9Н-тиоксантен-9-он сульфоксидной групп, в том



X= S (**1a, 2a**), SO_2 (**1b, 2b**

Рис. 1. *Структуры синтезированных соединений*

числе и в окислительных условиях. Заметная потеря массы наблюдалась лишь при нагревании выше 270 °С.

Соединения **2a**, **2b** представляют собой электрохимически активные мономеры для последующего синтеза электроактивных полиимидов, применяемых в запоминающих энергонезависимых устройствах памяти резистивного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-03-00596-а).

Список литературы

1. *Vasilieva N.V., Irtegova I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A. // Mendeleev Communications, 2013.– V.23.– P.334.*

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛОВ ^{1}H И ^{13}C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

С.Ю. Паньшина[1], В.Р. Кущербаева[2]
Научный руководитель – к.х.н., профессор А.Н. Пестряков[1]; д.х.н. профессор А.А. Бакибаев[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janim_svetatusik@mail.ru

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, bakibaev@mail.ru

В настоящее время среди N-метилпроизводных гликолурилов в клинической практике используются препараты нейротропного действия (мебикар, альбикар) [1, 2]. Их структурные N-метильные гомологи не имеют собственную специфическую биологическую активность, но они могут выступать в качестве примесей и быть продуктами метаболизма вышеуказанных препаратов, что делает их привлекательными для структурного изучения и возможности идентификации.

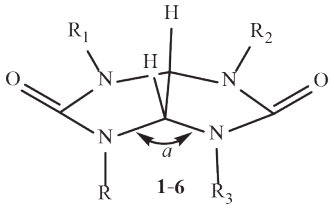
Спектроскопия ЯМР успешно применяется для установления структуры и определения состава метаболитов [3] и в качестве инструмента для идентификации и установления механизма действия биологически активных соединений [4].

В данной работе нами изучены спектральные характеристики методом ЯМР метилгликолурилов **2–6** (далее в тексте МеГУ) в сравнении с их родоначальником гликолурилом **1** (далее в тексте ГУ) (схема 1). ГУ **1** и вещества МеГУ **2–6** синтезированы методами, описанными в работе [5].

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для **1–6** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^{1}H и ^{13}C соответственно в растворе DMSO-d_6.

Обсуждение результатов. Методы ЯМР ^{1}H и ^{13}C высоко информативны для идентификации МеГУ **2–6**. Так, мы установили, что, наличие CH_3-групп в МеГУ **2–6** в спектрах ЯМР ^{1}H приводит к экранированию CH-протонов и дезэкранированию NH-протонов относительно ГУ **1**. Аналогичный антибатный эффект обнаружен в химических сдвигах в спектрах ^{13}C МеГУ **2–6**, где наблюдается общее дезэкранирование CH-углеродов и выраженный сильнопольный сдвиг C=O групп сравнительно с соединением **1** (табл. 1).

В спектрах ЯМР наиболее чувствительны в МеГУ **2–6** к изменениям в структуре гликолурильного каркаса фрагменты CH–CH (табл. 1), где диапазон экранирования для сигналов ^{1}H составляет 0,18 м.д., а для сигналов ^{13}C наблюдается диапазон экранирования 3,97 м.д. и дез экранирования 12,07 м.д. Симметричные МеГУ **3**, **4** и **6** закономерно дают синглетные пики CH-про-



1. R=R_1=R_2=R_3=H;
2. R=Me, R_1=R_2=R_3=H;
3. R=R_2=Me, R_1 R_3=H;
4. R=R_1=Me, R_2=R_3=H;
5. R=R_3=Me, R_1 R_2=H;
6. R =R_1=R_2=R_3=Me.

Схема 1. *Гликолурил **1** и его метилпроизводные **2–6***

Таблица 1. Спектральные характеристики гликолурилов **1–6**

	Химсдвиги ЯМР спектров ^{1}H, м.д.					Химсдвиги ЯМР спектров ^{13}C, м.д.				
№	CH_3–	CH–	CH–	NH		CH_3–	CH–	CH–	C=O	
1		5,24 (с, 2H)		7,16 (с, 4H)			64,60		160,30	
5	2,78 (с, 6H)	5,15 (д, 1H)	5,18 (д, 1H)	7,39 (с, 2H)		29,68	60,63	75,63	160,19	
3	2,60 (с, 6H)	5,10 (с, 2H)		7,57 (с, 2H)		27,42	67,39		159,66	
4	2,64 (с, 6H)	5,12 (с, 2H)		7,54 (с, 2H)		28,21	76,67		158,22	
2	2,60 (с, 3H)	5,14 (д, 1H)	5,19 (д, 1H)	7,20 (с, 1H)	7,30 (с,2H)	27,56	62,54	69,89	159,75	161,79
6	2,81 (с, 12H)	5,06 (с, 2H)				30,44	71,92		159,05	

тонов и аннелированных углеродов (табл. 1), а в несимметричных МеГУ **2** и **5**, вследствие их неэквивалентности, протоны и углероды парно резонируют.

Изменения химсдвигов **2–6** (табл. 1) вызвано стерическим влиянием метильных групп на конформацию гликолурильного каркаса и на анизатропный эффект одинарной связи.

Нами установлено, что N-метилирование **1** приводит к некоторому экранированию C=O группы (>2 м.д.) и дезэкранированию CH–Me (>12 м.д.) в МеГУ **2–6** (табл. 1). Ранее замечено, что в N метилированных ациклических мочевинах наблюдаются обратные электронные эффекты [6]. Этот аспект может объясняться тем, что стерическое и электронодонорное влияние CH_3-групп в МеГУ **2–6**, действуя в одном направлении, в сочетании со стерической компрессией диэдрального угла α (схема 1), вызывают усиление степени амидного спряжения в звене N–C=O, и это вызывает сильнопольный сдвиг карбонильных групп и слабопольный сдвиг метиновых атомов углерода, примыкающих к N–Me группе. Высказанное предположение подтверждается квантово-химическими расчетами геометрических и электронных состояний.

Список литературы

1. *Машковский М.Д. Лекарственные средства.– М.: Новая волна, 2005.– 86с.*
2. *Прокопов А.А., Костебелов Н.В., Берланд А.С. // Хим.фарм. журнал, 2002.– №3.– С.13.*
3. *Bock J.L. Clinical Chemistry, 1994.– V.40.– №7.– P.1215–1217.*
4. *Карташов В.С. // Хим.фарм. журнал, 1996.– Т.30.– №5.– С.59–62.*
5. *Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевин.– Томск: Аграф-Пресс, 2007.– 164с.*
6. *O'Connor C.I., Mclennon D.I., Calvert D.I., Mitha A.S. // Austr. J. Chem., 1985.– V.40.– P.677–686.*

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ L-ЦИСТЕИН, N-АЦЕТИЛ-L-ЦИСТЕИН И НИТРИТА СЕРЕБРА

Т.В. Перевозова, С.Д. Хижняк
Научный руководитель – д.х.н. П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Россия, г. Тверь, пер. Садовый 35, tanya.perevozova05@yandex.ru

Супрамолекулярные гидрогели состоят из так называемых макромолекул, связи между которыми образованы за счет слабого связывания посредством водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса и других межмолекулярных взаимодействий. Суть этого явления заключается в том, что беспорядочно движущиеся супрамолекулы растворенных веществ (концентрация равна в среднем 1 милимоль) способны самопроизвольно организовываться и выстраиваться в трехмерную сеть, называемую гелем. Супрамолекулярные гидрогели привлекают внимание исследователей, как объект для изучения самоорганизации молекул, и как перспективные вещества для биомедицинских применений.

Для эффективного использования уникаль-

ных свойств различных гидрогелей на основе супрамолекулярных соединений необходимо детальное понимание общих закономерностей, приводящих к формированию особенностей их пространственной структуры. При изучении гелеобразных состояний супрамолекулярных систем можно выделить два взаимосвязанных вопроса: 1) как и при каких условиях происходит возникновение пространственной сетки геля; 2) каков механизм этого процесса?

Чтобы разобраться в сформулированных вопросах в качестве объекта изучения выбраны низкоконцентрированные (< 0,01 %) водные растворы серосодержащие аминокислоты L-цистеин и N-ацетил-L-цистеин, а также нитрит серебра.

В рамках данной работы был привлечен комплекс различных физико-химических методов исследования – вискозиметрия, динамическое светорассеяние (ДСР), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), УФ и ИК спектроскопия, измерение ζ-потенциала и pH-метрия.

Установлено, что при смешивании водных растворов исходных L-цистеина и нитрита серебра ($AgNO_2$) изначально образуется немного мутноватый раствор, который при стоянии приобретает желтое окрашивание и желируется. Скорость формирования гелей зависит от молярного соотношения исходных компонентов, их изначальной концентрации, температуры и времени стояния. Полученные образцы гидрогелей отличались устойчивостью во времени, а также были способны к проявлению тиксотропных свойств, а именно многократно восстанавливались после механических воздействий.

На основании экспериментальных данных предложен механизм формирования гелей L-цистеин – нитрита серебра, заключающийся в образовании супрамолекулярных цепей и фрактальных кластеров из молекул меркаптида серебра и построении пространственной гель-сетки.

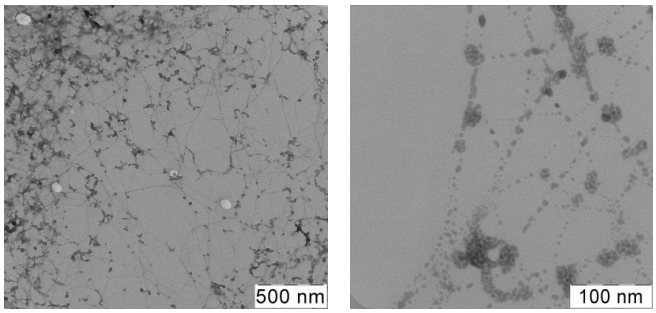


Рис. 1. *Изображения образца полученного гидрогеля на основе Cys–$AgNO_2$ (1 : 1) полученные с помощью ПЭМ при различном увеличении, CCys = 0,75 мМ*

Следующими были рассмотрены системы на основе водных растворов производного L-цистеина – N-ацетил-L-цистеина и нитрита серебра. Структурная формула N-ацетил-L-цистеина отличается от L-цистеина тем, что в строении первого один водород аминогруппы заменен кислотным остатком CH_3COOH.

В системе N-ацетил-L-цистеин – нитрит серебра методом ДСР регистрируются достаточно устойчивые кластерные структуры. При увеличении содержания серебра в системе наблюдалось увеличение среднего гидродинамического диаметра кластеров.

Как выяснилось, системы N-ацетил-L-цистеин – нитрит серебра не обнаруживают явление гелеобразования, хотя, может быть, условия гелеобразования еще не найдены. Но способность к образованию кластерных цепочек и олигомеров в указанной системе представляется теоретически возможной. Поиск условий синтеза (температура, концентрация, соотношения компонентов) для формирования гидрогелей на основе этой системы будет продолжен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и гранта РФФИ (проект №18-33-00146 мол_а).

СИНТЕЗ N,N-ДИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ АМИНОПИРИДИНОВ

М.И. Потапова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, marinapotapova1994@mail.ru

N,N-диметилпроизводные аминопиридинов являются важными полупродуктами тонкого органического синтеза [1, 2], отдельные их представители имеют самостоятельный практический интерес. Так, 4-диметиламинопиридин (DMAP) широко используется в качестве катализатора [3].

Одним из основных методов получения N,N-диметиламинопиридинов является нуклеофильное ароматическое замещение галогенсодержащих пиридинов [4, 5].

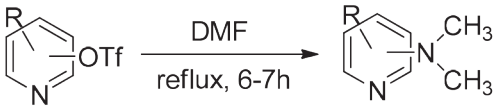
Недавно нами были предложены удобные методы получения широкого ряда пиридилсульфонатов (трифлатов и тозилатов) через диазотрование аминопиридинов [6, 7]. Указанные соединения во многих реакциях могут выступать хорошей альтернативой галогенпроизводным пиридинов.

Целью данной работы было исследование препаративных возможностей пиридилтрифлатов и тозилатов в синтезе N,N-диметиламинопиридинов.

Мы впервые показали, что пиридилтрифлаты (2a–e) при простом кипячении в ДМФА превращаются в N,N-диметилзамещенные аминопиридины (схема 1).

Далее мы показали, что N,N-диметиламинопиридины (3a–e) могут быть получены в результате последовательного диазотирования аминопиридинов (1a–e) и замены сульфонатной группы на группу NMe2 в растворе ДМФА. Оказалось, что использование микроволнового облучения значительно уменьшает время реакции (схема 2) и обеспечивает хорошие (неоптимизированные) выходы целевых продуктов (3a–e).

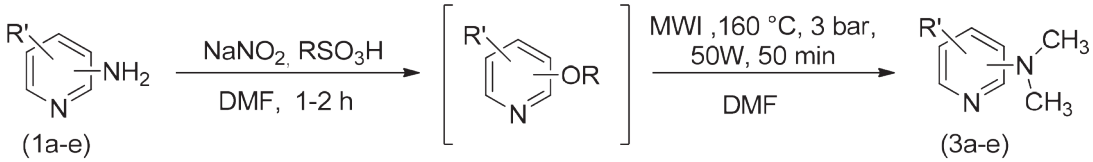
Таким образом, было впервые показано, что пиридилтрифлаты и тозилаты могут выступать хорошей альтернативой галогенпроизводным пиридинов в синтезе N,N-диметиламинопиридинов. Предложен однореакторный метод получения N,N-диметиламинопиридинов через последовательное диазотирование – нуклеофильное замещение. В качестве исходных субстратов для этих превращений используются коммерчески доступные аминопиридины.



(2a-e) (3a-e) (60-75%)

2a:	R=H ,	4-OTf	3a:	R=H ,	4-N$(CH_3)_2$
2b:	R=H ,	2-OTf	3b:	R=H ,	2-N$(CH_3)_2$
2c:	R=5-Br ,	2-OTf	3c:	R=5-Br ,	2-N$(CH_3)_2$
2d:	R=5-Cl ,	2-OTf	3d:	R=5-Cl ,	2-N$(CH_3)_2$
2e:	R=5-NO_2 ,	2-OTf	3e:	R=5-NO_2,	2-N$(CH_3)_2$

Схема 1.



(1a-e) (3a-e) (56-90%)

R = p-Ts, Tf

1a:	R'=H ,	4-NH_2	3a:	R=H ,	4-N$(CH_3)_2$
1b:	R'=H ,	2-NH_2	3b:	R=H ,	2-N$(CH_3)_2$
1c:	R'=5-Br ,	2-NH_2	3c:	R=5-Br ,	2-N$(CH_3)_2$
1d:	R'=5-Cl ,	2-NH_2	3d:	R=5-Cl ,	2-N$(CH_3)_2$
1e:	R'=5-NO_2 ,	2-NH_2	3e:	R=5-NO_2,	2-N$(CH_3)_2$

Схема 2.

Список литературы

1. *Cheshire D.; Cladinggboel D.; Cooper M. et al. United states patent, AstraZeneca UK Limited - US6143751, 2000.– A1.*
2. *Chen Ch.; Wilcoxen K.M.; HuangCh.Q. et al // J. Med. Chem., 2004.– Vol.47.– №19.– P.4787–4798.*
3. *Hassner A. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 4-Dimethylaminopyridine, 2016.– P.1–6.*
4. *Lundgren R.J. ; Sappong-Kumankumah A.; // Chem. Eur. J., 2010.– Vol.16.– №6.– P.1983–1991.*
5. *Kodimuthali A.; Mungara A.; Prasunamba P-L., Pal M. // J. Braz. Chem. Soc., 2010.– Vol.21.– №8.– P.1439–1445.*
6. *Krasnokutskaya E.A.; Kassanova Ass. Zh.; Estaeva M.T.; Filimonov V.D. // Tetrahedron Letters, 2014.– №55.– P.3771–3773.*
7. *Kassanova, Ass. et al. // Synthesis, 2016.– №48.– P.256–262.*

НОВЫЕ РЕАКЦИИ БЕТУЛИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ МОЧЕВИНЫ

П.В. Прасолов
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chelovek105@mail.ru

В настоящее время к природным соединениям наблюдается повышенное внимание со стороны исследователей, фармакологов, специалистов фармотрасли. Лидирующие позиции в этом отношении занимают бетулин и его производные, обладающие целым набором полезных медико-биологических свойств: противовирусных, антисептических, антиоксидантных, противовоспалительных, а также активностью против ряда раковых клеток и возбудителей полиомиелита [1, 2].

Доступность сырьевой базы для получения бетулина и широкий спектр активности делают его ценным ключевым соединением в синтезе новых биологически активных веществ. Вследствие этого, становится актуальным развитие важного направления в современной органической химии – химической модификации природных пентациклических тритерпеноидов.

Несмотря на многочисленные исследования свойств бетулина, сообщения о прямой его модификации азотсодержащими веществами ограничены несколькими сообщениями [3, 4]. При этом мочевины широко используются в органическом синтезе в качестве превосходных реагентов для получения азотсодержащих соединений различных классов [5] и обладают ценными фармакологическими свойствами [6].

Поскольку, литературные сведения о реакциях бетулина с мочевинами отсутствуют, мы

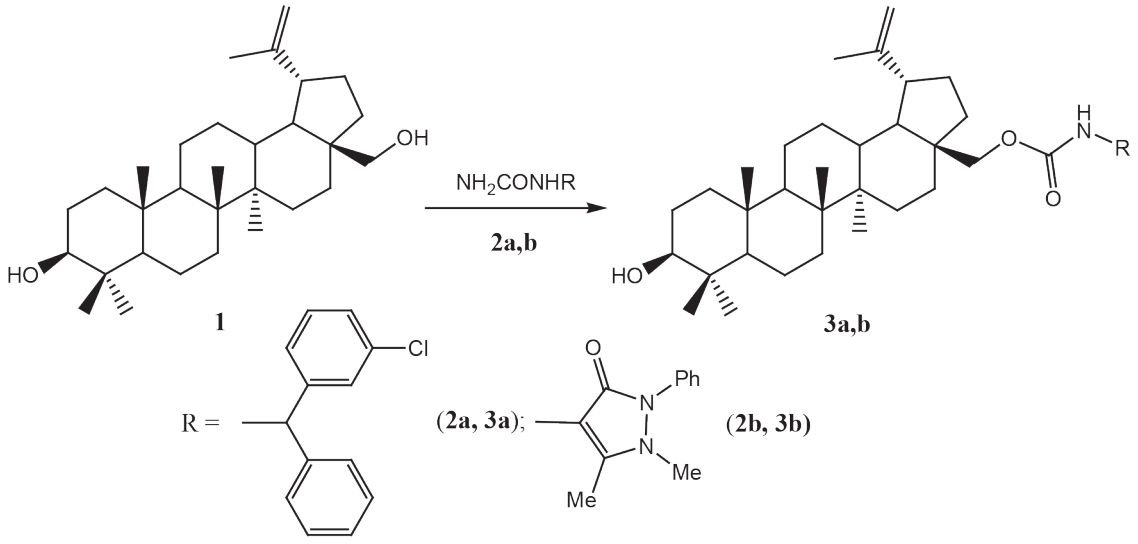


Схема 1.

продолжили наши совместные исследования [7], используя в качестве N-содержащих реагентов 1-[(3-хлорфенил)(фенил)метил]мочевину 2a (галодиф) и 1-(2,3-диметил-5-оксо-1-фенил-2,5-дигидро-1H-пиразол-4-ил)мочевину 2b (антипирилмочевину) для модификации бетулина.

В ходе работы нами установлено, что реакция бетулина 1 с мочевинами 2a и 2b в условиях сплавления приводит к преимущественному образованию 28-монозамещенных карбаматов бетулина 3a и 3b соответственно.

Строение синтезированных соединений 3a и 3b было доказано с использованием методов ИК-, ЯМР (^{1}H и ^{13}C). Отметим, что физико-химические свойства карбаматов 3a и 3b не были найдены в литературе.

Таким образом, впервые полученные N-содержащие карбаматы бетулина 3a и 3b представляют интерес как потенциальные носители биологической активности.

Список литературы

1. *Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития, 2005.– №13.– С.1–30.*
2. *Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Скурыдина Е.С., Веселова О.Ф. // Химия растительного сырья, 2013.– №2.– С.93–100.*
3. *Kommera H., Kaluđerović G.N., Dittrich S., Kalbitz Ju., Dräger B., Mueller Th., Paschke R. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2010.– Vol.20.– P.3409–3412.*
4. *Wiemann Ja., Heller L., Perl V., Kluge R., Ströhl D., Csuk R. // Eur. J. Med. Chem., 2015.– Vol.106.– P.194–210.*
5. *Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевин.– Томск: Аграф-Пресс, 2007.– 164с.*
6. *Bakibaev A.A., Gorshkova V.K., Saratikov A.S. // Pharmaceutical Chem. Journal, 1997.– V.31.– №2.– P.53–67.*
7. *Калиева С.С. Диссертация на соискание степени доктора философии.– Астана: Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, 2017.– 94с.*

СИНТЕЗ ГАММА-ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПАРА-НИТРОЗОФЕНОЛОВ С БУТОКСИКАРБОНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.Д. Раджабов, А.А. Кукушкин, Е.В. Роот
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Товбис

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, amirrajabov1997@gmail.com

Известно, что аминофенолы, содержащие пиридиновый фрагмент обладают фунгицидной активностью [1]. Они количественно получаются при восстановлении соответствующих нитрозофенолов [2]. Введение других, особенно жирорастворимых, заместителей в сложноэфирные группы, позволит изменить проницаемость вещества через биологические мембраны.

Ранее нами был впервые синтезирован ряд гексазамещенных солей нитрозофенолов с пиридиновым заместителем в ароматическом ядре [3] которые были выделены в свободном виде [4]. На настоящий момент получены пиридилзамещенные пара-нитрозофенолы, содержащие только метоксикарбонильную и этоксикарбонильную группы. Учитывая, что растворимость соединений значительно изменяется при увеличении длины алкильных групп, представляет

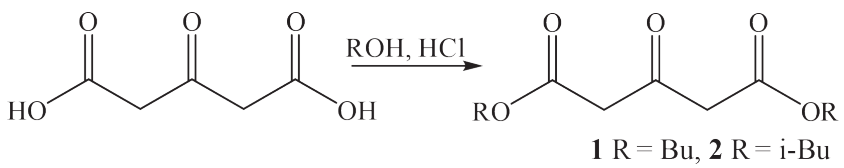
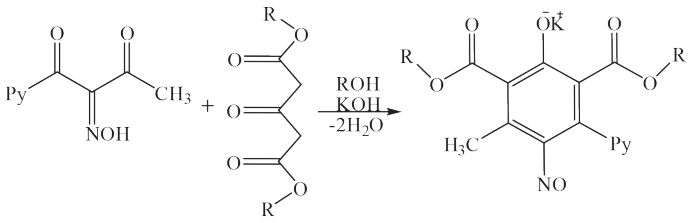


Схема 1.

интерес получить пиридилзамещенные пара-нитрозофенолы с изомерными бутоксикарбонильными заместителями.

Для этого мы синтезировали бутиловый и изобутиловый эфиры 3-оксопентандиовой кислоты по следующей схеме [5]:



3 R = Bu, **4** R= i-Bu

Схема 2.

Полученные эфиры (**1**, **2**) вводили в циклоконденсацию с 2-гидроксиимино-1-(пиридин-4-ил)-бутандионом-1,3.

В 3 мл соответствующего абсолютного спирта растворяли 0,25 ммоль гидроксида калия, затем добавляли 0,5 ммоль эфира 3-оксопентандиовой кислоты (**1**, **2**) и 0,5 ммоль 1-(пиридин-4-ил)-бутандиона-1,3. Реакционную смесь выдерживали 75 мин. при 18–20 °С. Калиевую соль (**3**, **4**) выделяли разбавлением реакционной массы абсолютным диэтиловым эфиром. Выпавшие ярко-зеленые кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из соответствующего спирта, сушили в вакууме над Na_2SO_4.

Выход составил для **3** – 47 %, для **4** – 26 %, это, вероятно, объясняется пространственными затруднениями изомерных бутоксикарбонильных заместителей. Строение впервые полученных калиевых солей (**3**, **4**) подтверждено УФ спектрами, в которых имеются максимумы поглощения в области 634–642 нм с небольшой экстинкцией: **3** – 642 (47), **4** – 634 (43).

Список литературы

1. *Кукушкин А.А., Бондарь П.Н., Любяшкин А.В., Товбис М.С. Фунгицидная активность полностью замещенных аминофенолов с γ-пиридиновым заместителем // Science, society, progress: Proceedings of articles the international scientific conference. Czech Republic, Karlovy Vary - Russia, Moscow, 2017.– С.19–24.*
2. *Синтез перзамещенных аминофенолов, содержащих пиридиновый фрагмент [Текст] / А.А. Кукушкин, Е.В. Root, М.С. Товбис, А.В. Скрипальщикова, Е.В. Кулумаева // Всероссийская научно-практическая конференция «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения». Красноярск, 2015.– С.6–7.*
3. *Кукушкин А.А., Root Е.В., Кондрасенко А.А., Субоч Г.А., Товбис М.С. ЖОрХ, 2015.– 51.– 749. [Kukushkin A.A., Root E.V., Kondrasenko A.A., Suboch G.A., Tovbis M.S. Russ. J. Org. Chem., 2015.– 51.– 733].*
4. *Получение новых перзамещенных 4-нитрозофенолов с пиридиновым заместителем [Текст] / А.А. Кукушкин, Е.В. Root, М.С. Товбис, Г.А. Субоч, Е.В. Кулумаева, А.А. Кондрасенко // Журн. орган. химии, 2016.– Т.52.– Вып.8.– С.1219–1221.*
5. *Besthorm E. Ueber die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin [Text] / E. Besthorm, E. Garden // Berichte, 1903.– №33.– P.3439–3447.*

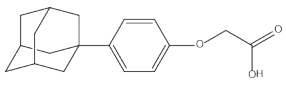
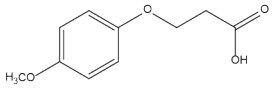
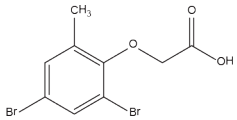
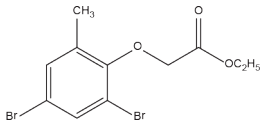
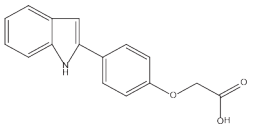
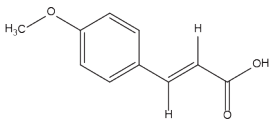
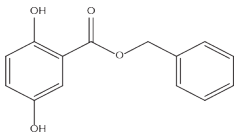
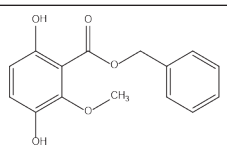
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТЕСТИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОДЕЛИ ПЕКАРСКИХ ДРОЖЖЕЙ

К.М. Райымкулова
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин

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

В настоящее время актуален поиск противогельминтных препаратов. Однако быстрых и дешевых методов скрининга соединений на антигельминтную активность нет. Одной из молекулярных мишеней для подавления процессов дыхания гельминтов является фермент – фумаратредуктаза (ФР) [1]. Большинство гельминтов являются анаэробами, хотя содержат и дыхательную цепь, одним из компонентов которой является сукцинатдегидрогеназа (СДГ). Это придает им сходство с дрожжами, которые в зависимости от условий могут быть аэробами или анаэроба-

Таблица 1.

№	Соединение	Субстрат глюкоза	Субстрат янтарная кислота
1		150	310
2		118	93
3		120	81
4		152	84
5		105	83
6		135	77
7		810	383
8		227	146
	контроль	100	100

ми [2]. Структура вышеупомянутых ферментов достаточно консервативна у большинства организмов, включая и млекопитающих. Таким образом, используя известное сходство в структуре ФР и СДГ у пекарских дрожжей и гельминтов, можно использовать дрожжи как тест-микроорганизм для оценки потенциального влияния соединений на процессы анаэробного дыхания гельминтов. За основу была взята методика тестирования соединений по их влиянию на процесс дыхания живых дрожжей с использованием трифенилтетразолия хлорида (ТФТ-тест) [3]. Нами был отмечен тот факт, что некоторые соединения парадоксально ускоряли процесс дыхания. Данное обстоятельство может быть объяснено тем, что ФР «забирает» часть электронов с дыхательной цепи и передает их для восстановления фумаровой кислоты. И если активность ФР снижена, то процесс дыхания происходит более интенсивно, что и наблюдается по ускорению образования формазана.

Представленные соединения **1–8** были получены по известным методикам. Чистота подтверждена методами ТСХ и ВЭЖХ. Не описанные в литературе соединения дополнительно характеризовались методом ИК-спектроскопии.

Нами была использована глюкоза как источник яблочной кислоты и янтарная кислота как субстрат СДГ. Результаты представлены в таблице 1. Соотношение вещество – дрожжи (в пересчете на сухую массу) 0,03 мкМ/мг для всех соединений.

Наиболее активными и селективными ингибиторами ФР оказались соединения **1**, **7**, **8**. В их случае ингибирование СДГ не наблюдалось. Дибромфеноксиуксусная кислота **3** и ее этиловый эфир **4** ингибировали СДГ практически одинаково, но эфир **4** оказался более активным отно-

сительно ФР.

Таким образом, данные соединения могут являться потенциальными антигельминтными препаратами и требуют дополнительного исследования на живых гельминтах.

Список литературы

1. *K. Shiomi, H. Hatano et. al. // Planta Med., 2007.– №73.– P.1478–1481.*
2. *C. Camarasa, J-P. Griet et. al. // Microbiology, 2003.– V.149.– P.2669–2678.*
3. *C. Vallieres, N. Fisher et. al. // ACS Chemical Biology, 2012.– №7.– P.1659–1665.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АРЕН-РУТЕНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

И.Д. Рыгин, В.В. Матвеевская, А.С. Потапов

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivan_rygin94@mail.ru

Арен-рутениевые комплексы интересны из-за их каталитической активности, фотофизических и электрохимических свойств, но, что наиболее важно, - высокой противоопухолевой активности, превышающей активность координационных соединений платины.

Активность комплексов Ru(II) может быть усилена путем введения различных лигандов в координационную сферу. Введение в структуру лиганда с биологической активностью может приводить к появлению интересных синергетических эффектов, как это было продемонстрировано, например, для производных куркумина.

Данная работа посвящена изучению каталитической активности арен-рутениевых комплексов оксима 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (IQ-1). Данный комплекс был получен реакцией лиганда IQ-1 с арен-рутениевым димером в метаноле (схема 1). Каталитические свойства были исследованы на примере модельной реакции гидрирования с переносом между ацетофеноном и изопропиловым спиртом (схема 2). Степень конверсии при проведении данной реакции в течение 24 часов по данным ГХ-МС составила 86%.

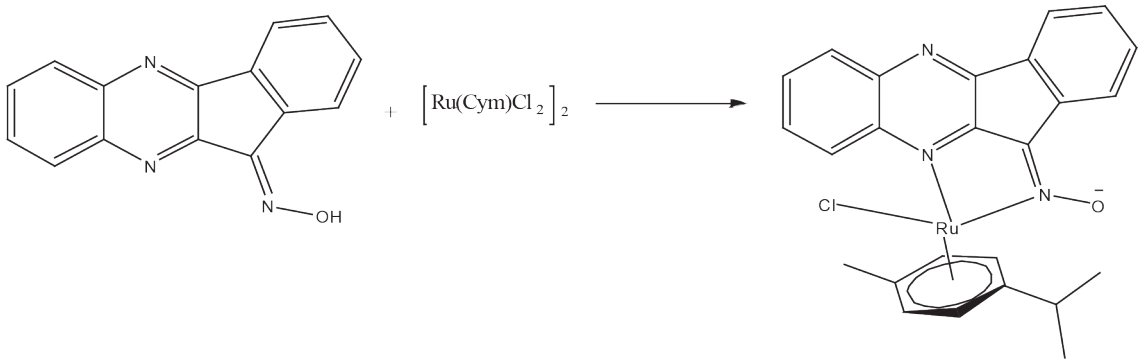


Схема 1. *Получение рутениевого комплекса IQ-1*

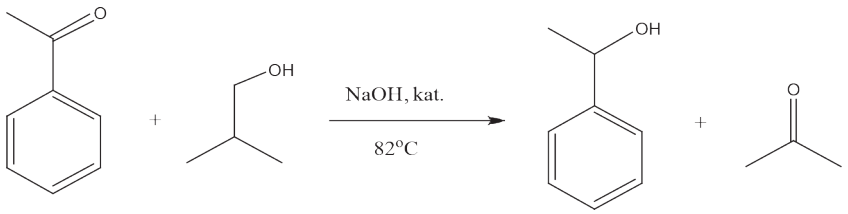


Схема 2. *Схема модельной реакции гидрирования с переносом*

КОМПЛЕКСЫ ПИПЕРИДИНФОСФОНАТОВ С ИОНАМИ БИОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Сагатбекова[1], Н. Кыстаубаева[2], Р. Рахматулина[2],
Т. Жаркынбек[2], П. Даулетбай[1], А. Малмакова[1]
Научный руководитель – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник В.К. Ю[1,2]

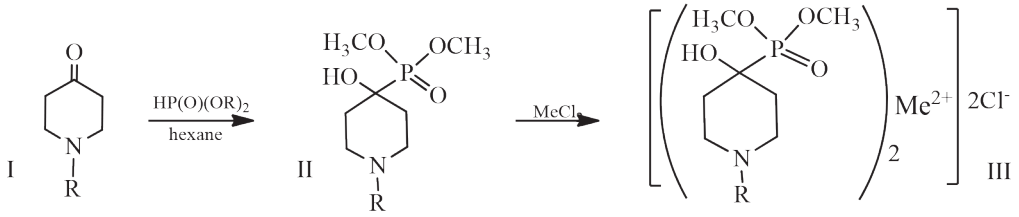
[1]АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106

[2]Казахстанско-Британский технический университет
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе-би 59, k.nurjamal@mail.ru

Основной задачей настоящего исследования является синтетическое конструирование сложной молекулы из структурных фрагментов, несущих потенциал биологической активности, и «работающих» в малых концентрациях с минимальным риском негативного воздействия на растение. Толчком послужил синтезированный в лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ ИХН оксифосфонат с N-(2-этоксиэтил)пиперидиновым фрагментом [1, 2], который в концентрации 10^{-3}% стимулирует рост и устойчивость к засухе растений, а в эксперименте на животных, отравленных солями тяжелых металлов, препарат повышал иммунный статус последних. С другой стороны хорошо известно, что фосфонатный фрагмент достаточно легко образует комплексы с ионами металлов [3, 4]. Стал вопрос – приведет ли к увеличению биоактивности новой молекулы комплексного соединения с ионами биогенных металлов, в которой в качестве лиганда выступает пиперидиноксифосфонат.

ют в растворителе (этанол, хлористый метилен, ацетонитрил или вода), затем растворы сливают и перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем растворитель упаривают до 2–3 мл и остаток высушивают на воздухе. Комплексы (III) представляют кристаллические продукты, некоторые имеют различный цвет (Co^{+2} – розовый, Ni^{+2} – зеленый, Cu^{+2} – светло-голубой), комплекс лиганда с Mn^{+2} представляет собой прозрачные кристаллы.

Полуэмпирическим методом PM3 показано, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса, в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре. Основными точками для образования координационных связей между молекулой лиганда – диметил(4-гидрокси-1-метилпиперидил-4)фосфоната, и ионом двухвалентного металла являются азот и кислород с двойной связью на фосфоре, располагающей наибольшей электронной плотностью. Вторая молекула ли-



Me^{2+} = Cu^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{2+}, Co^{2+}

Схема 1.

«Сборка» включает последовательные стадии: N-замещенный пиперидон-4 (I) реагирует с диметилфосфитом в гексане в присутствии метилата натрия, давая биологически активный оксифосфонат (II). Последующее взаимодействие оксифосфоната с соответсвующими солями биогенных металлов приводит к комплексам III.

Для получения целевых комплексов (III) соль и лиганд отдельно друг от друга растворя-

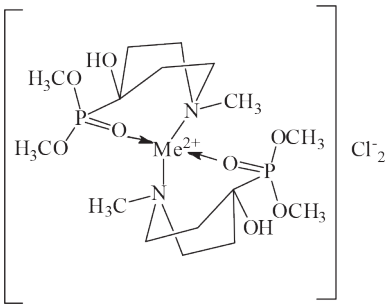


Схема 2.

ганда «присоединяется» к иону металла аналогичным образом. Природа заместителя у атома азота пиперидинового цикла и металла существенного влияния на величину теплоты образования комплекса не оказывает.

Стоит отметить, что «загнав» ион металла в комплекс, тем самым достигается его минимальная концентрация, оказывающая положительный биоэффект, и, соответственно, понижается риск негативного (токсического) воздействия ионов металлов на организм животного и/или растения.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Республики Казахстан, грант №AP05131025/ГФ5.

Список литературы

1. *Предпатент РК №5011 // Пралиев К.Д., Ю В.К. Бюлл. РК, 1997.– №3.*
2. *Предпатент РК №19102 // Ю В.К., Пралиев К.Д., Фомичева Е.Е., Тулеуханов С.Т., Бактыбаева Л.Л., Свамбаев Е.А. Бюлл. РК, 2007.– №2.*
3. *N. Zefirov, E. Matveeva // Arkivoc., 2008.– Vol.1.– P.1–17.*
4. *LjerkaTušek-Božić, AriellaFurlani, Vito Scarcia, Erik De Clercq, Jan Balzarini // Journal of Inorganic Biochemistry, 1998.– 72.– P.201–210.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗИЛА В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗГИДРИЛМОЧЕВИН

Ч.М. Салчак, В.Ю. Куксёнок
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chinchi088@gmail.com

Многие замещенные мочевины обладают биологической активностью. Например, известно, что бензгидрилмочевины (БГМ) проявляют противосудорожную и антиалкогольную активность. Так, препарат Галодиф (мета-хлорбензгидрилмочевина) обладает выраженным противосудорожным действием и по ряду показателей специфической активности, широте терапевтического действия и низкой токсичности превосходит известные антиконвульсанты [1–3].

Ранее было показано, что одним из методов получения БГМ является реакция алкилирования мочевины бензгидролами в уксусной кислоте в присутствии серной кислоты в качестве катализатора [4]. Однако данный метод отличался низким выходом БГМ за счет образования многочисленных побочных продуктов. Поэтому актуальной задачей является поиск новых методов введения бензгидрильного фармакофора в молекулу мочевины и ее производных.

Одним из методов получения бензгидрильного фрагмента может быть реакция мочевины и ее производных с бензилом в щелочной среде. Данная реакция используется при получении противоэпилептического препарата фенитоина – производного гидантоина.

Однако известны работы, показывающие возможность образования линейных дизамещенных мочевин с участием бензила [5].

Мы использовали данный подход и апробировали его в реакции с БГМ. В результате была получена N,N'-дибензгидрилмочевина – продукт линейной структуры.

В дальнейшем планируется использование данного метода на различных субстратах, представляющих собой производные мочевины.

Список литературы

1. *Filimonov V.D., Bakibaev A.A., Pustovoitov A.V., Tignibidina L.G., Pechenkin A.G., et al. // Pharm. Chem. J., 1988.– Vol.22 (5).– P.358–363.*
2. *Bakibaev A.A., Filiminiv V.D., Tignibidina L.G., Gorshkova V.K., Saratikov A.S., Oleinik N.B., et al. // Pharm. Chem. J., 1993.– Vol.27 (4).– P.254–256.*
3. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К., Смагина М.И., Фатеева С.Н., Алугишвили З.З., Олейник Н.Б., Ахмеджанов Р.Р. // Бюлл. Сиб. Мед., 2006.– Приложение 2.*

4. *A.A. Bakibaev. // Russ. J. Org. Chem., 1996.– Vol.32.– №10.– P.1433–1437.*
5. *Muccioli G.G.,Wouters J., Poupaert J.H., Norberg B., Poppitz W., Scriba G.K.E., Lambert D.M. // Organic letters, 2003.– Vol.5.– №20.– P.3599–3602.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРИДИЛКАМФОРОСУЛЬФОНАТОВ

А.Н. Санжиев
Научные руководители – д.х.н., руководитель НОЦ имени Н.М. Кижнера Е.А. Краснокутская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans14@tpu.ru

Сульфонатные группы – п-толуолсульфонатная (тозилатная), трифторметансульфонатная (трифлатная), обладая низкой нуклеофильностью, относительно легко могут быть заменены на другие функциональные группы [1, 2]. Ранее нами разработаны эффективные методы синтеза пиридил- и хинолилтрифлатов и тозилатов через диазотирование в присутствии TfOH/p-TsOH [3–5].

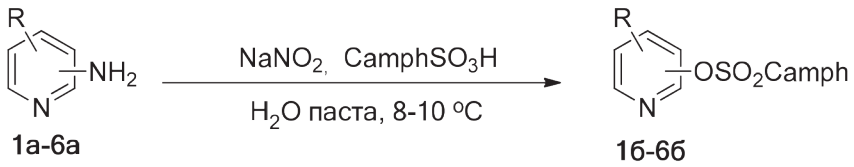
Целью данной работы было синтезировать неизвестные до настоящего времени пиридилкамфоросульфонаты и исследовать их физико-химические свойства.

Мы впервые показали, что аминопиридины (**1а–6а**) под действием системы $NaNO_2$/камфоросульфокислота в водной пасте успешно превращаются в соответствующие пиридилкамфоросульфонаты (**1б–6б**) (схема 1).

Структура полученных соединений (**1б–6б**) подтверждена современными физико-химическими методами.

Впервые обнаружено, что пиридилкамфоросульфонаты (**1б–4б**) при простом нагревании в этаноле способны превращаться в соответствующие этоксипиридины (**1в–4в**) – важные строительные блоки тонкого органического синтеза [6, 7] (схема 2).

На примере 5-хлор-2-пиридилкамфоросульфоната впервые показано, что камфоросульфонатная группа является лучшей уходящей группой, чем трифлатная группа (схема 3), что позволяет предполагать значительный синтети-



1а - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2а - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3а - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4а - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5а - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6а - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

1б - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2б - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3б - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4б - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5б - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6б - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

Схема 1.

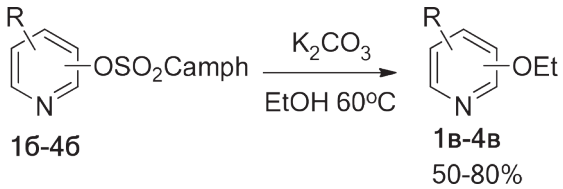


Схема 2.

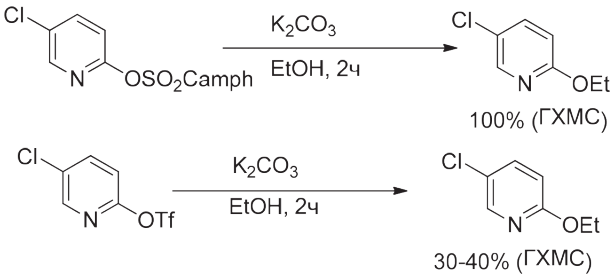


Схема 3.

ческий потенциал пиридилкамфоросульфонатов (**1б–6б**) для функционализации соединений пиридинового строения.

Таким образом, мы предлагаем эффективный, экологически безопасный метод синтеза ранее неизвестных пиридилкамфоросульфонатов. Обнаруженная высокая реакционная способность пиридилкамфоросульфонатов в реакции S_N делает их ценными полупродуктами для получения высоко функционализированных соединений пиридинового скелета.

Список литературы

1. *Hammoud H., Schmitt M., Bihel F., Antheaume C., Bourguignon J.-J. // J. Org. Chem., 2012.– 77.– 1.– P.417–423.*
2. *Pschierer J., Plenio H. // Eur. J. Org. Chem., 2010.– 29.– P.2934–2937.*
3. *Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D.// Tetrahedron Letters, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.*
4. *Krasnokutskaya E.A., Kasanova A.Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // Terahedron Lett., 2014.– 55.– P.3771–3773.*
5. *Kasanova A.Zh., Krasnokutskaya E.A., Beisembei P.S., Filimonov V.D. // Synthesis, 2016.– 48.– 2.– P.256–262.*
6. *Han W., Jin F., Zhao Q., Du H., Yao L. // Synlett, 2016.– 27.– 12.– P.1854–1859.*
7. *Hosseini A., KhalilzadehE M.A. Hosseinzadeh M., Tajbakhsh M. // 2012.– 143.– 4.– P.619–623.*

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВОГО РЯДА

Э. Саутпаева[1], Г. Далжанова[2], А.Е. Малмакова[2]

Научный руководитель – д.х.н., академик НАН РК, профессор К.Д. Пралиев[2]

[1]Казахстанско-Британский технический университет
050000, Казахстан, Алматы, ул. Толе-би 59

[2]АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, malmakova@mail.ru

Одним из главенствующих направлений тонкого органического синтеза является поиск и создание новых синтетических заменителей лекарственных средств растительного происхождения для нужд медицины нашей страны. Ряд 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонановых производных может рассматриваться как перспективный класс соединений для конструирования новых биологически активных веществ благодаря достаточно большому количеству центров, в которые могут вводиться заместители, и жесткому каркасу, обеспечивающему их пространственное расположение, необходимое для оптимального взаимодействия с рецепторами за счет водородных связей, электростатических взаимодействий и других факторов. Широкий спектр фармакологического действия 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов служит весомым аргументом для продолжения синтетического моделирования новых производных этого класса с потенциальной активностью.

С целью изучения физико-химических, спектральных, биологических свойств и установления зависимости между химическим строением и фармакологической активностью синтезированы новые синтоны потенциально фармакологически активных биспидинов с метоксипропильным и гетероциклалкильными заместителями.

Основным полупродуктом взят 1-(3-метоксипропил)-4-оксопиперидин (**1**), синтезированный последовательной цепочкой превращений: присоединение 2 молей метилакрилата по первичной аминогруппе 3-метоксипропиламина, циклизация образовавшегося диэфира по Дикману, одновременный гидролиз и декарбоксилирование 3-карбметоксипипиридона-4 с образованием целевого пиперидона-4.

Одновременной конденсацией аминокетона (**1**) с параформом и первичным амином, в уксусно-метанольной среде синтезирован новый 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (**2**). Восстановление биспидона (**2**) в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразингидрата в триэтиленгликоле в присутствии КОН приводит к соответствующему 3,7-диазабициклононану

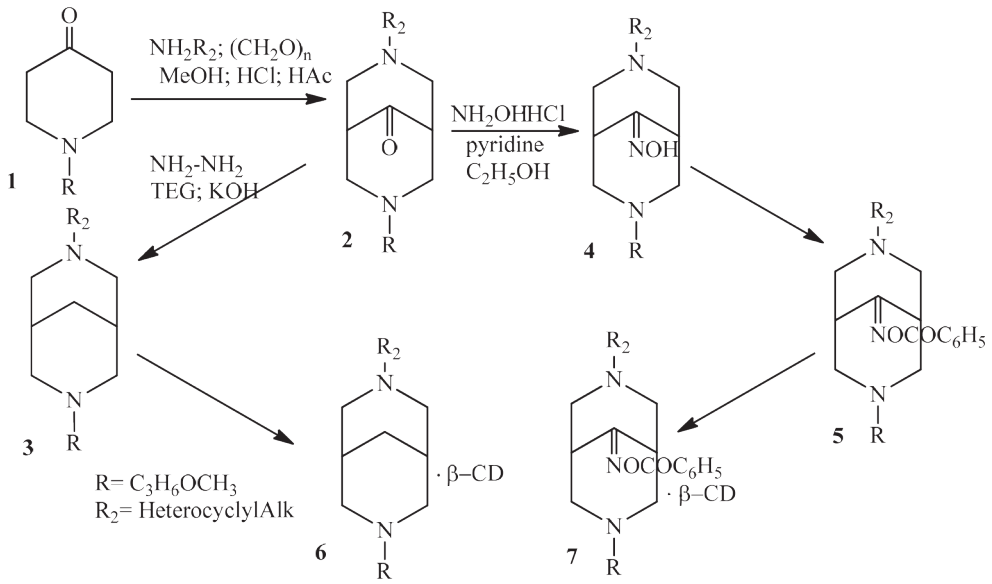


Схема 1.

(**3**) как потенциально биологически активное вещество.

Для получения потенциального анальгетика ненаркотического действия осуществлено взаимодействие 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (**2**) с солянокислым гидроксиламином в присутствии пиридина в этаноле. Ацилированием полученного оксима (**4**) хлористым бензоилом в абсолютном бензоле с последующей обработкой полученного гидрохлорида поташом получен соответствующий О-бензоилоксим (**5**).

Выделяют новые биспидиновые производные (**2–5**) с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия. Продукты превращений представляют собой вязкие масла. Строение синтезированных соединений (**2–5**) установлено на основании данных спектроскопии ЯМР и ИКС.

Поскольку синтезированные биспидины (**2–5**) представляют собой вязкие маслообразные вещества, для исследования их фармакологических свойств получены их твердые комплексы с β-циклодекстрином (β-CD) (**6**, **7**).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Республики Казахстан, в рамках ПЦФ BR05234667.

Список литературы

1. *Malmakova A.Ye., Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. // Eurasian Chemico-Technological Journal, 2014.– Vol.6.– №1.– P.85–89.*
2. *Пат. к полезной модели №1987 // Пралиев К.Д., Пичхадзе Г.М., Искакова Т.К. Малмакова А.Е., Раимкулова К.Б., Кадырова Д.М., Смагулова Г.С., Исмагулова А.Ж.; опубл. 30.01.2017, Бюл.– №2.– 5с.*
3. *Пат. к полезной модели №1988 // Пралиев К.Д., Пичхадзе Г.М., Искакова Т.К. Малмакова А.Е., Раимкулова К.Б., Кадырова Д.М., Смагулова Г.С., Исмагулова А.Ж.; опубл. 30.01.2017, Бюл.– №2.– 25с.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА С РАЗДЕЛЯЮЩИМИ АГЕНТАМИ

А.А. Сотников
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86 frolkova@gmail.com

Разделение азеотропных смесей часто проводят в присутствии дополнительных веществ, образующих с одним из исходных компонентов гетероазеотроп с минимальной температурой кипения. Данный метод носит название гетероазеотропная ректификация (ГАР).

В работе [1] для ГАР смеси (В) – пропионовая кислота (ПК) предложено использовать ряд растворителей: метилизопропилкетон (МИПК), метилбутилкетон (МБК), метилизобутилкетон (МИБК). Авторы [1] в натурном эксперименте получили данные по равновесию жидкость-жидкость в тройных системах В – ПК – растворитель.

Настоящая работа посвящена математическому моделированию фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость в указанных тройных системах с использованием уравнения NRTL-HOC и программного комплекса AspenPlus. Задача состояла в поиске набора параметров бинарного взаимодействия, одновременно описывающих с удовлетворительной погрешностью два вида равновесий. Часть пара-

Таблица 1. Экспериментальные [2–3] и расчетные характеристики бинарных азеотропов

P, кПа	x_1 (расч.), мол. %	$T_{кип}$ (расч), °C	x_1 (эксп), мол. %	$T_{кип}$ (эксп), °C	Δx_1, %	ΔT, %
Вода (1) – Пропионовая кислота (2)						
101,3	92,72	99,56	95,03	99,87	2,43	0,31
Вода (1) – Метилизобутилкетон (2)						
101,3	64,89	88,39	64,1	87,9	–1,23	–0,56
Вода (1) – Метилбутилкетон (2)						
101,3	73,05	91,49	–	–	–	–
Вода (1) – Метилизопропилкетон (2)						
101,3	46,98	80,29	–	–	–	–

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные составы равновесных жидких слоев при 101,3 кПа и 20 °C

Система	Расч. состав, %		Эксп. состав, %		[Лит.]	Погрешности, %	
	x'	x"	x'	x"		Δx'	Δx"
В-МБК	0,892	0,003	0,912	0,005	[4]	2,19	–0,20
В-МИБК	0,913	0,004	0,898	0,003	[5]	–1,67	0,10
В-МИПК	0,895	0,014	0,895	0,014	[6]	0,00	0,00

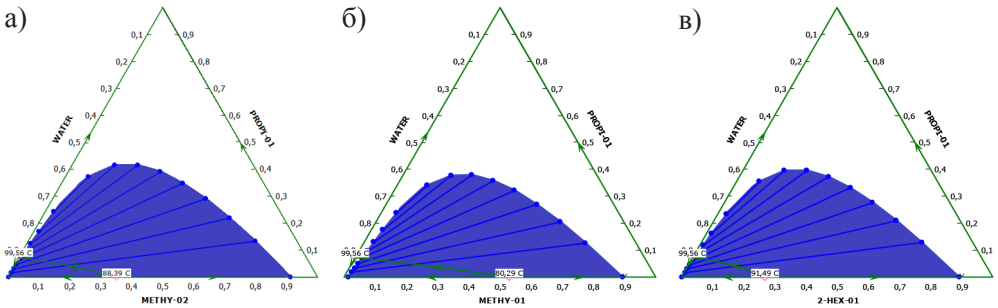


Рис. 1. *Диаграммы фазового равновесия систем ПК – В – растворитель: МИБК (а); МИПК(б); МБК (в); затонирована область двухфазного расслаивания*

метров взята из базы данных программного комплекса; для трех бинарных систем (ПК-МИПК, ПК-МБК, ПК-МИБК) параметры оценены нами по псевдоэкспериментальным данным, полученным по модели UNIFAC.

Сравнение экспериментальных и расчетных азеотропных характеристик, а также составов равновесных жидких слоев в бинарных системах вода – растворитель (табл. 1 и 2) свидетельствует об адекватности математического моделирования, поскольку относительные ошибки описания не превышают 3 %.

Проведен расчет равновесия жидкость-пар (101,3 кПа) и жидкость-жидкость (101,3 кПа и 20 °С) и построены фазовые диаграммы для трех тройных систем (рисунок 1). Все растворители образуют азеотропы с минимальной температурой кипения с водой, причем последние расположены в области двухфазного расслаивания, а, следовательно, каждый может быть использован для разделения смеси В-ПК в комплексе гетероазеотропной ректификации.

Список литературы

1. *Roy Bhupesh C., Awual M.R. and Goto M. // Journal of Applied Sciences, 2008.– P.411–415.*
2. *Riveng F. Bull // Soc. Chim. Fr., 1961.– P.1392–1395.*
3. *Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси.– Л.: Химия, 1971.– 849с.*
4. *Stephenson R.M. // J. Chem. Eng. Data, 1992.– 37.– P.80–95.*
5. *Ratkovics F., Palagyi-Fenyes B., Hajos Szikczay E., Dallos A. // J; Chem. Thermodyn., 1991.– 23(9).– P.859–865.*
6. *Ginnings P.M., Plonk D., Carter E.J. // Am. Chem. Soc., 1940.– P.62–67.*

ВАРИАНТНОСТЬ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА В СХЕМАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАССЛАИВАНИЕМ РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ

В.В. Спирякова

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolkova@gmail.com

На этапе решения балансовой задачи схемы разделения заданной структуры можно определить количества рецикловых потоков, которые связаны с термодинамическими ограничениями фазового равновесия и влияют на энергоемкость схемы. Нами на примере тройной системы циклогексанол (ЦГол) – циклогексанон (ЦГон) – вода (В), структура фазовой диаграммы которой

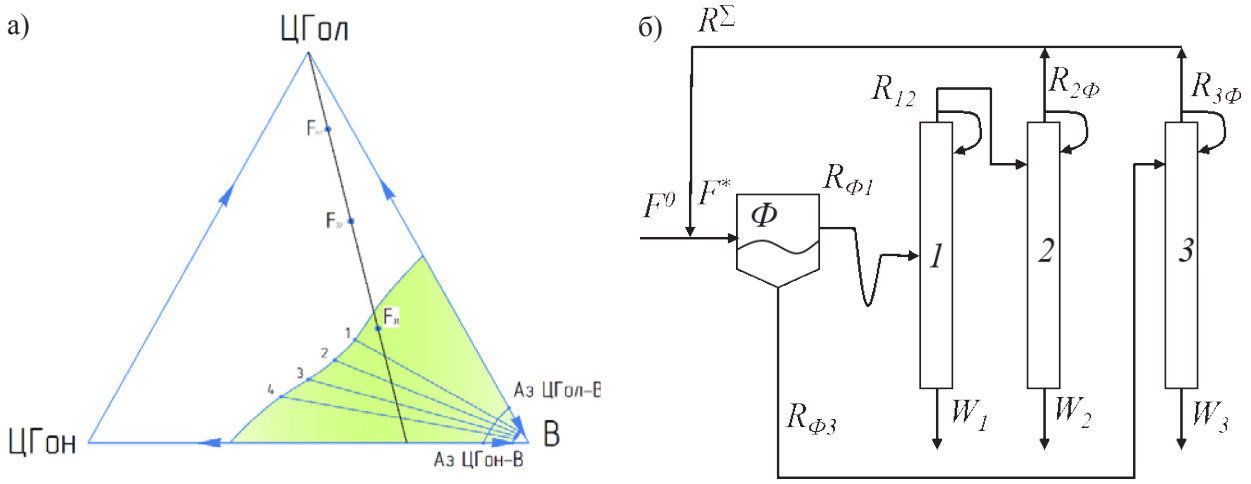


Рис. 1. *Диаграмма фазового равновесия с заданными составами F^{0i} (а) и схема разделения тройной смеси циклогексанол (ЦГол)(W_1) – циклогексанон (ЦГон)(W_2) – вода (W_3) (б)*

Таблица 1. Величины количеств суммарных рецикловых потоков и соотношения количеств равновесных жидких фаз

Показатель	Положения ноды жидкость-жидкость			
	1	2	3	4
Исходная смесь F^{01} ($x_{цгол}=0,30$; $x_{цгон}=0,20$; $x_{в}=0,50$ м.д.)				
R^{Σ}	0,664	0,912	1,194	1,834
$R_{Ф1}/R_{Ф3}$	1,84	2,29	2,78	3,69
Исходная смесь F^{02} ($x_{цгол}=0,50$; $x_{цгон}=0,14$; $x_{в}=0,36$ м.д.)				
R^{Σ}	1,18	1,70	2,03	3,18
$R_{Ф1}/R_{Ф3}$	4,07	5,43	6,21	8,50
Исходная смесь F^{03} ($x_{цгол}=0,70$; $x_{цгон}=0,09$; $x_{в}=0,21$ м.д.)				
R^{Σ}	1,70	2,43	2,89	4,49
$R_{Ф1}/R_{Ф3}$	9,80	13,71	14,96	20,96

представлена на рисунке 1,а, проведен анализ балансовых соотношений в аппаратах схемы (рис. 1,б). Схема представляет комплекс, основанный на сочетании предварительного расслаивания разделяемой брутто-смеси ($F^{*}=F^{0}+F^{\Sigma}$) во флорентийском сосуде и четкого разделения в колоннах. Балансовая задача для данного случая является поливариантной [1], т.е. для ее решения необходимо задать положение ноды жидкость–жидкость $R_{Ф1}-R_{Ф3}$, в соответствии с которой происходит расслаивание брутто-смеси во флорентийском сосуде. В работе рассмотрены четыре положения ноды и три исходных состава $F^{01}-F^{03}$, принадлежащих секущей $x_{цгон}:x_{в}=1:2,5$.

Причем состав F^{01} принадлежит области расслаивания, а гомогенные составы F^{02} и F^{03} переводятся в эту область за счет добавления к исходной смеси суммарного рециклового потока $R^{\Sigma}=R_{2Ф}-R_{3Ф}$. В таблице приведены основные показатели, характеризующие разделение смесей разного состава.

Как видно, при разделении трех исходных составов наиболее выгодным по величине суммарного рецикла является первое положение ноды жидкость-жидкость. При закрепленном положении ноды величина суммарного рецикла возрастает при увеличении концентрации циклогексанола в исходной смеси, что связано с необходимостью перевода смесей F^{02} и F^{03} из гомогенной области в область расслаивания. Установлено, что брутто-составы смесей, подаваемых во флорентийский сосуд и принадлежащих нодам 1–4, лежат на одной прямой, что связано, по-видимому, с линейностью уравнений материального баланса и принадлежностью исходных составов одной секущей.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ №16-19-10632.

Список литературы

1. *Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. Поливариантность расчета материальных балансов схем разделения трехкомпонентных смесей различной физико-химической природы. Тонкие химические технологии, 2016.– Т.11.– №3.– С.47.*

СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ И КОРЫ ТОПОЛЯ ЧЕРНОГО И ОСИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ МЕТОДОМ ГХ-МС

А.А. Степанова, М.Л. Белянин
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Л. Белянин

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

Осина и тополь издавна считаются целебными растениями. Их кора и листья используются в народной медицине как противовоспалительное, жаропонижающее и болеутоляющее средство [1].

Известно, что осина (*Populus tremula*) и тополь (*Populus nigra*) содержат в своем составе вещества, обладающие разнообразной фармакологической активностью. Установлено, что основные соединения, обуславливающие ту или иную биологическую активность, являются гликозидами. Так, салирепозид имеет противовирусное и противоопухолевое действие, салицин – обезболивающее и жаропонижающее действие [2], многие фенолгликозиды обладают антиоксидантной активностью [3], некоторые проявляют антиаллергическую и противоязвенную активности [4].

Сравнение химического состава листьев и коры тополя и осины даст понять, в каком материале содержится больше всего соединений.

Для анализа компонентов методом ГХ-МС спиртовые экстракты листьев и коры осины и тополя были просилилированы.

Идентификацию проводили путем сравнения масс-спектров обнаруженных соединений с известными веществами (база данных NIST), а также по временам удерживания со стандартными веществами, полученными путем химического синтеза по известным методикам [5, 6].

Качественные различия в составе листьев и коры осины и тополя отображены в таблице 1.

Таблица 1.

Вещество	Кора осины	Кора тополя	Листья осины	Листья тополя
2-метоксибензиловый спирт	–	+	–	–
Гидрохинон	+	+	–	–
Ванилиновый спирт	+	+	–	–
Коричная кислота	+	+	+	-
3,4-диметоксикоричная кислота	–	+	+	-
Бензиловый эфир 2,4-дигидроксибензойной кислоты	+	+	–	–
Салирепозид	+	+	–	–
Салицин	+	+	+	+
Популин	+	–	–	–
Тремулоидин	+	–	+	+
Салирепин	+	+	+	+
Тремулацин	+	–	–	+
Трихокарпин	+	+	+	+

Таким образом, в ходе исследования было обнаружено, что химический состав коры и листьев тополя и осины имеет значительное сходство, однако существуют и отличия. Наибольшее разнообразие было отмечено для фенолгликозидов коры осины. Меньше всего соединений обнаружено в листьях тополя. Следовательно, наиболее подходящим средством, которое будет обладать широким спектром фармакологической активности, является кора осины.

Список литературы

1. *Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker, S.B. // Phytochemistry, 2011.– V.72 (13).– P.1497–1509.*
2. *Belyanin M.L., Stepanova E.V., Ogorodnikov V.D. // Carbohydrate Research, 2012.– V.363.– P.66–72.*
3. *Zhang X.F., Thuong P.T., Min B.S. // Journal of Natural Products, 2006.– №69.– P.1370–1373.*
4. *Ogawa Yu., Oku H., Iwaoka E., Iinuma M., Ishiguro K. // Journal of Natural Products, 2006.– №69.– P.1215–1217.*
5. *Stepanova E.V., Belyanin M.L., Filimonov V.D. // Carbohydrate Research, 2014.– V.388.– P.105–111.*
6. *Stepanova E.V., Belyanin M.L. // Siberian winter conference «Current topics in organic chemistry»: Book of Abstracts. – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, 2015.– P.195.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ TiO_2 ЖИРНОЙ ПЕНТАФТАЛЕВОЙ СМОЛОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Г. Тараканов
Научный руководитель – к.т.н., А.А. Дегтярев

Тамбовский государственный технический университет
392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская 106, uazqaaz@gmail.com

Уменьшение затрат на производство лакокрасочных материалов можно достигнуть за счет замены дорогостоящих компонентов на более дешевые, и за счет сокращение издержек на производство. В стандартной технологии пасту пигмента получают смешения его с лаком в аппаратах с фрезерной мешалкой и последующей обработкой в бисерной мельнице [1]. Применение веществ обладающих поверхностно-активными свойствами может значительно повысить смешиваемость пигмента и сократить затраты в результате уменьшения времени обработки [2].

В данной работе приводятся результаты диспергирования оксида титана (рутил) и мела в пентафталевом лаке ПФ-060 с использованием ПАВ. В качестве ПАВ были выбраны неионогенный ПАВ Triton X-100, в России для производства ЛКМ практически не используется, и высокомолекулярная диспергирующая добавка Disperbyk-106, активно применяемая в Европе.

Были проведены серии опытов, в которых с помощью Гриндометра последовательно проверяли эффективность процесса смачивания поверхности оксида титана пентафталевой смолой в присут-ствии ПАВ Triton X-100 и добавки Disperbyk-106. Также проверяли эффективность

Рис. 1. *Изменение максимального размера частиц в течение времени*

процесса смачивания поверхности оксида титана в отсутствии каких либо добавок.

Серии опытов проводили на лабораторном диссольвере с добавлением 50 % от всего объема суспензии стеклянного бисера размером 2,5–3 мм. Каждые 15 мин отбирали пробу для определения максимального размера частиц на приборе Гриндометр Константаклин.

Как видно из рисунка 1 диспергирование до требуемого максимального размера частиц 25 мкм оксида титана и мела в пентафталевом лаке с добавление небольшого количества ПАВ суще-ственно снижает время диспергирования.

На опыте №2 (штриховая линия) использовали неионогенное ПАВ Triton X-100 в количестве 0,01 % от всей массы. Требуемый максимальный размер частиц 25 мкм был достигнут за 2,5 часа, что на 1 час быстрее, чем диспергирование без добавления ПАВ (сплошная линия).

На опыте №3 (пунктирная линия) использовали добавку Disperbyk-106 в количестве 0,01 % от массы загрузки. Требуемый максимальный размер частиц 25 мкм был достигнут за 2,0 часа, что на 1,5 часа быстрее, чем диспергирование без добавления ПАВ и на 0,5 часа быстрее, чем диспергирование с добавлением ПАВ Triton X-100.

Используя полученные данные можно сделать вывод, что поверхность оксида титана лучше смачивается пентафталевой смолой под действием добавки Disperbyk 106, чем под действием ПАВа Triton X-100. Однако, Disperbyk-106 намного дороже Triton X-100. Цена за 100 мл Disperbyk-106 составляет 3000 рублей, цена за 100 мл Triton X-100 составляет 1000 рублей.

Список литературы

1. *Горловский И.А., Козулин Н.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности.– Л.: Химия, 1980.– 376с.*
2. *Никитин А.М. Художественные краски и материалы. Справочник.– М.: Инфа-Инженерия, 2016.– 412с.*

СИНТЕЗ 3-(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1-АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.И. Тропин, Р.Д. Марченко
Научный руководитель – д.х.н. А.С. Потапов

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

Производные азолов обладают широким спектром биологической активности, среди которого выделяется противогрибковое действие [1–3]. На сегодняшний день уже существует большое количество лекарственных средств с соединениями азолов. Помимо этого, азолы находят применение в координационной химии и используются для конструирования металлорганических каркасных структур [4]. Для улучшения свойств лигандов на основе азолов, возможно использование жестких линкеров вместо гибких. Таковым является адамантан, обладающий высокой жесткостью, высокой температурой плавления и липофильностью. Наряду с улучшением комплексообразующей способности, адамантан может положительно повлиять и на биологическую активность азолов. Так, высокая липофильность адамантана обеспечивает более легкое проникновение молекулы сквозь клеточную мембрану. Более того, наличие нескольких положений для замещения в адамантане предоставляет возможность получения бидентатных и полидентатных лигандов, например азолилкарбоксиадамантанов, для создания 2D- и 3D-каркасных структур.

Нами был проведен синтез 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты в отсутствие растворителя. В качестве реагентов были взяты пиразол и 3-бром-1-адамантанкарбоновая кислота в мольном соотношении 2 : 1. Также были проведены реакции с добавлением оснований – гидроксида калия и триэтиламина, чтобы исследовать их влияние на образование целевого продукта. Основания были взяты в двукратном избытке по отношению к 3-бром-1-адамантанкарбоновой кислоте. Синтез проводили в течение 24 часов при 120 °C.

Анализ продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии с масс-спектрометрией. Установлено, что без введения основа-

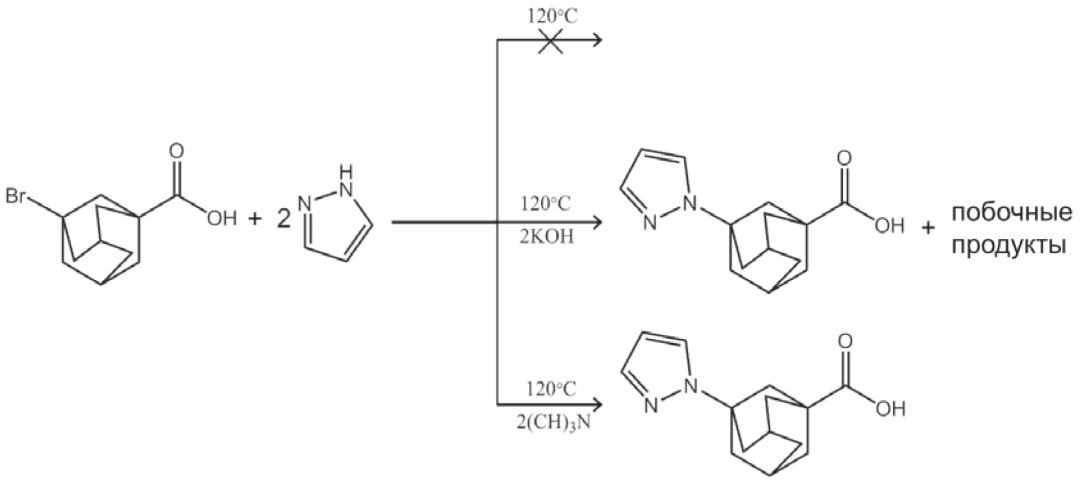


Схема 1.

ния реакция протекает медленно. При введении гидроксида калия увеличиваются скорости целевой и побочных реакций, что приводит к образованию смеси продуктов. Введение триэтиламина так же увеличивает скорость реакции, но, в отличие от гидроксида калия, приводит к образованию 3-(пиразол-1-ил)-1-адамантанкарбоновой кислоты без значительных количеств побочных продуктов.

Выделение целевого продукта проводилось перекристаллизацией из воды, подкисленной небольшим количеством соляной кислоты для перевода соли лиганда в кислоту.

Препаративный выход составил 21%. Вещество было идентифицировано методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса ^{1}H и ^{13}C.

Азолиладамантанкарбоновые кислоты являются перспективными бидентатными лигандами для конструирования 2D- 3D-металлорганических каркасных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №16-33-60149.

Список литературы

1. *J.V. Faria, P.F. Vegi et.al. // Bioorg. Med. Chem., 2017.– Vol.25.– Issue 21.– P.5891–5903.*
2. *S.K. Shrestha, A. Garzan, S. Garneau-Tsodikova // Eur. J. Med. Chem., 2017.– Vol.133.– P.309–318.*
3. *S.G. Küçükgüzel, S. Senkardes // Eur. J. Med. Chem., 2015.– Vol.97.– P.786–815;*
4. *E.Y. Semitut, V.Y. Komarov el.al. // Inorg. Chem. Commun., 2016.– Vol.64.– P.23–26.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИКОЗИДА ГЕЛИЦИНА В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,6-АЦЕТАЛЕЙ

К.М. Файсканова
Научный руководитель – к.х.н, старший преподаватель Е.В. Степанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, faiskanovakseniia@mail.ru

Ацетилиденовые и бензилиденовые защитные группы находят широкое применение в химии углеводов [1]. Так, для получения природных соединений, обладающих биологической активностью, в нашем случае - сложных эфиров салицина, ацетилиденовые и бензилиденовые защиты необходимы.

Мы попытались ввести 4,6-бензилиденовую группу в молекулу гелицина **1**, используя стандартные реагенты: диметилацеталь бензальдегида (Схема 1, a) и бензальдегид в присутствии хлорида цинка (Схема 1, b).

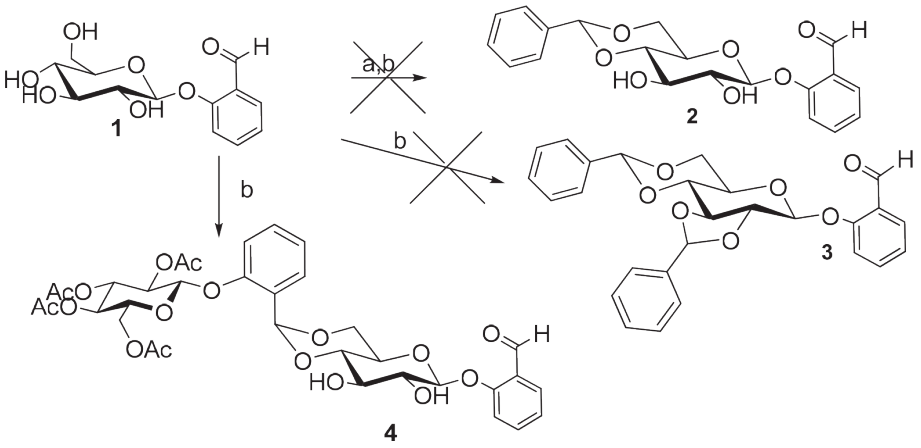


Схема 1. *Попытка получения 4,6-бензилиден-производного гелицина 2.*
Реагенты и условия: a) $PhCH(OMe)_2$, TsOH, DMF, 70 °C; b) PhCOH, $ZnCl_2$

Однако, при введении бензилиденовой группы возникли проблемы. В первом случае (схема 1, a) гелицин **1** не прореагировал и был выделен в неизменном виде, а во втором (схема 1, b) была получена смесь соединений.

Для выяснения причин такого поведения гелицина в реакциях образования 4, 6 – ацеталей применялись квантово-химические расчеты в программе Gaussian (расчет методом AM1).

Были смоделированы реакции, приведенные в схеме 1, а также рассчитана энергия Гиббса для этих превращений (таблица 1).

Результаты проведенных расчетов показывают, что все реакции термодинамически неосуществимы, однако наименьшая энергия Гиббса

Таблица 1. Энергия Гиббса в образовании продуктов реакции согласно схеме 1

	Продукт	ΔG, ккал/моль
1	**2** (условие a)	8,32
2	**2** (условие b)	5,42
3	Дибензилиден-производное **3**	14,18
4	«Дигелицин» **4**	2,27

соответствует реакции образования дибензилиден-производного **4** (путь b), следовательно, для этой реакции возможен наименьший энергетический барьер, и наибольшая вероятность протекания реакции по этому направлению. Работа выполнена при поддержке РФФИ 18-33-00365.

Список литературы

1. *Wuts P.G.M., Greene T.W. Protective groups in organic synthesis.– John Wiley & Sons, 2006.*

ПОДБОР ЭКСТРАКТИВНОГО АГЕНТА С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ $\Delta(\Delta g^E)$

С.Б. Фролов
Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Раева
МИТХТ имени Ломоносова
119435, Россия, г. Москва, ул. Пироговская 1 ст. 5

При разработке схем экстрактивной ректификации (ЭР) трехкомпонентных смесей важным аспектом является выбор селективного разделяющего агента (РА). Наиболее сложен подбор РА для разделения смесей с несколькими азеотропами.

Система ацетон (А) – тетрагидрофуран (ТГФ) – ацетонитрил (АЦН) при 101,32 кПа содержит два бинарных азеотропа с минимальной температурой кипения: А – ТГФ – 0,95 м.д. ацетона, 329,61 К; АЦН – ТГФ – 0,19 м.д. ацетонитрила, 338,26 К. Составляющая А – АЦН зеотропна. Расчетные данные фазовых равновесий получены с использованием Aspen Plus V9.0

Таблица 1. Оценка критерия $|\Delta(\Delta g^E)|$ при 101,32 кПа

РА	А-ТГФ	А-АЦН	АЦН-ТГФ	РА	А-ТГФ	А-АЦН	АЦН-ТГФ
ПХ	206,4	419,9	213,6	ДМФА	334,3	356,6	690,9
ДМС	9,6	256,4	266,1	3-О	185,8	402,6	588,4
ДХМ	224,5	447,7	672,2	2-О	56,5	309,3	365,8
Т	479,8	462,8	942,6	ДМСО	358,5	780,6	1115,0
ТГТ	150,9	387,2	538,1	ЭД	35,4	17,3	10,1
БА	266,2	412,7	678,9	ТБА	732,9	425,1	1158,0
М	222,7	57,0	165,7	С	516,4	223,9	292,5
ДМСО	358,5	780,6	1115	ТБА	732,9	425,1	1158,0

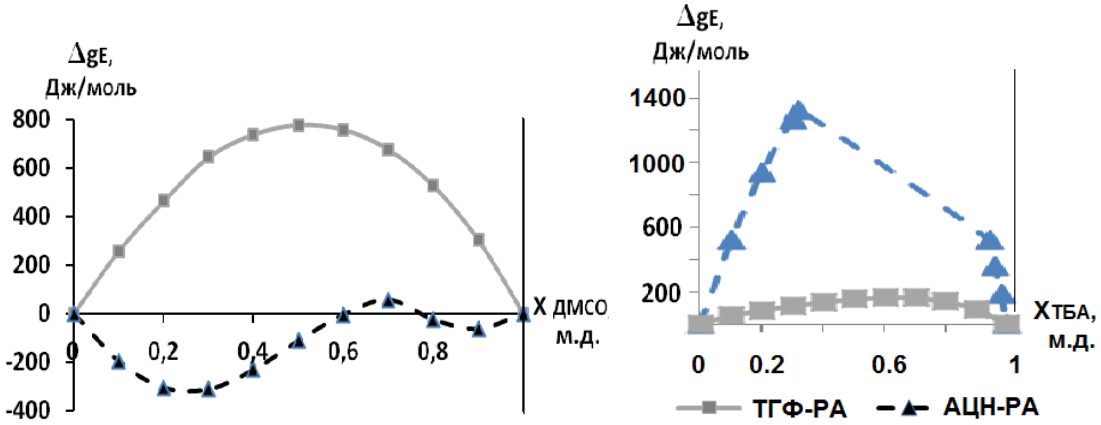


Рис. 1. *Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса систем АЦН – РА(а) и ТГФ – РА(б) при 101,32 кПа*

по модели NRTL-RK.

В качестве РА протестированы органические растворители: толуол (Т), тетрагидротиофен (ТГТ), бутилацетат (БА), морфолин (М), диметилформамид (ДМФА), 2-октанон (2-О), 3-октанон (3-О), диметилсульфоксид (ДМСО), 1,2-этандиол(ЭД), трибутиламин (ТБА), сульфолан (С).

Для выбора селективных агентов из множества растворителей использовали термодинамический критерий [1]:

$$|\Delta(\Delta g^E)| = \Delta g^E_{i-PA} - \Delta g^E_{j-PA} \approx 1000 \text{ Дж/моль}, \quad (1)$$

где Δg^E_{i-PA}, Δg^E_{j-PA} – максимальные значения избыточной молярной энергии Гиббса бинарных систем компонент – РА:

$$\Delta g^E_{i-PA} = RT\,(x_i \ln \gamma_i + x_{PA} \ln \gamma_{PA}). \quad (2)$$

Впервые данный критерий был предложен в статье [1], где была выявлена определенная связь данного критерия с относительной летучестью и соответственно возможность его применения. Также он успешно был применен в работе [2].

Результаты проверки термодинамического критерия для системы А – ТГФ – АЦН приведены в таблице. РА, селективный в отношении всех бинарных составляющих, не выявлен.

Диметилсульфоксид (ДМСО) и трибутиламин (ТБА) селективны при разделении смесей АЦН – ТГФ: $\Delta(\Delta g^E) > 1100$ Дж/моль (рисунок 1). ДМСО проявляет селективные свойства в отношении зеотропной пары А-АЦН, а ТБА – азеотропа А-ТГФ ($\Delta(\Delta g^E) > 700$ Дж/моль). При применении ДМСО в дисталлят 1 колонны выделялась смесь Ацетон-ТГФ, для которой не был подобран селективный РА. Поэтому для экстрактивной ректификации смеси А – ТГФ – АЦН выбран трибутиламин, селективный в отношении ТГФ, входящего в состав обоих азеотропов.

Расчеты показали, что в дистиллате колонны экстрактивной ректификации концентрируется смесь А – АЦН, а в кубовом потоке – ТГФ – ТБА. Эти зеотропные смеси в дальнейшем делятся обычной ректификацией.

Список литературы

1. *Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К. Выбор потенциальных разделяющих аген тов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол // Вестник МИТХТ, 2011.– Т.6.– №1.– С.43.*
2. *Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. Chem. Eng. Res. Design., 2015.– V.99.– P.125–131.*

БИОСИНТЕЗ И АНАЛИЗ ПИГМЕНТА *Pseudomonas aeruginosa* ПИОЦИАНИНА

Е.А. Хан

Научные руководители – к.м.н., доцент имени Н.М. Кижнера М.В. Чубик

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

Актуальность: пиоцианиновый пигмент является хорошим антимикробным агентом, так как он может ингибировать как грамположительные, так и грамотрицательные бактерии. Пиоцианин можно рассматривать как потенциальное терапевтическое средство для лечения инфекций, вызванных патогенными бактериями.

Цель работы: изучение и сравнение технологий получения пигмента пиоцианина с участием синегнойной палочки *Pseudomonas aeruginosa*.

Методика эксперимента

На первом этапе для получения культуры продуцента был произведен посев бактерий *Pseudomonas aeruginosa, spp.*, штамма, полученного из музея бактериальных культур кафедры микробиологии СибГМУ. Суточную культуру продуцента пересевали в жидкую среду ГРМ №9 (для культивирования синегнойной палочки). Выделяли пигмент из культуральной жидкости путем экстракции. Перевод пиоцианина из жидкой фазы в органическую осуществляли с помощью добавления хлороформа в культуральный бульон в соотношении (2 : 1). Осуществляли сбор синего слоя растворителя, добавляли 0,1 н. раствор HCl, в результате был образован подкисленный верхний слой розового цвета. Пиоцианин на данном этапе находился в водной фазе. После нейтрализации раствором NaOH произвели концентрирование и сушку вещества. В среднем, из культуральной жидкости объемом 100 мл выход пиоцианина составил около 5 мг. Температура плавления полученного вещества была равна (123–127) °C. По справочным данным температура плавления чистого пиоцианина равна 133 °C [1]. После перекристаллизации из пентана, температура плавления составляла 133 °C. Далее провели тонкослойный хроматографический анализ в системе растворителей состава гексан–этилацетат (3 : 2).

Результаты проведенного исследования

В ходе культивирования наблюдали серебристо-белую пленку на поверхности жидкости, помутнение среды, а также изменение цвета на темно-зеленый при встряхивании, что свидетельствовало о выделении исследуемого вещества. Было обнаружено, что в отсутствии воздуха культуральная жидкость бесцветна. Провели анализ полученного вещества и подтвердили структуру пиоцианина. Полученные данные совпали со справочными. Выяснили, что при биологическом синтезе с участием синегнойной палочки можно получить целевой продукт, избегая контакта с вредными веществами, задействованными в химическом синтезе, а также не использовать дорогостоящее оборудование.

Список литературы

1. *Budavari S.; O'Neil M.J.; Smith A.E.; Heckelman P.E.; Kinneary J.F. The Merck Index. White house Station, NJ: Merck Research Laboratories; 1996.– P.1741.*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИРОВАННЫХ АЛКИЛИОДИДОВ С СИЛИЛЕНОЛЯТАМИ КЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИЗА

Г.Н. Чернов
Научный руководитель – к.х.н. В.В. Левин
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
Россия, chernovtpu@yandex.ru

Введение фторированных заместителей позволяет модифицировать широкий спектр молекулярных свойств: метаболическую стабильность, связывание с биологическими мишенями, кислотность и основность близлежащих функциональных групп, конформационную подвижность молекул [1]. Дифторметиленовый фрагмент может служить изостером эфирного или карбонильного атома кислорода в биологически активных соединениях. К сожалению, эффективные методы синтеза разработаны только для ограниченного набора гем-дифторированных продуктов.

Фоторедокс-катализируемые процессы предоставляют возможность введения различных фторированных заместителей в органические молекулы в мягких условиях. Хорошо известна высокая реакционная способность перфторированных соединений в данных превращениях [2], однако эффективное использование частично фторированных субстратов может быть затруднено их меньшей способностью к одноэлектронному восстановлению.

Была разработана методика радикального алкилирования силиленолятов кетонов **2** фторированными алкилиодидами **1**, ранее полученными в нашей лаборатории [3].

Реакция протекает при облучении 400 нм светом в присутствии катализатора [Ir(ppy)$_3$]. Были найдены оптимальные условия (рис. 2) проведения реакции модельного субстрата **1a** с силиленолятом 4-бромацетофенона **2a**. Использование добавки трифенилфосфина и стехиометрического количества пропиленоксида позволяет получить целевой продукт **3a** с высоким выходом.

Методика применима к широкому набору субстратов, содержащих различные функциональные группы. Нами была получена серия кетонов **3b–o**, строение полученных соединений подтверждено методами ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F ЯМР, HRMS.

На основании данных CVA был предложен механизм, включающий в себя восстановление субстрата **1a** фотокатализатором в возбужденном состоянии и последующую реакцию фторсодержащего радикала с силиленолятом. Образование только следовых количеств продукта, определенных ГХ-МС, в темноте либо при облучении в отсутствии катализатора указывает на каталитический характер процесса.

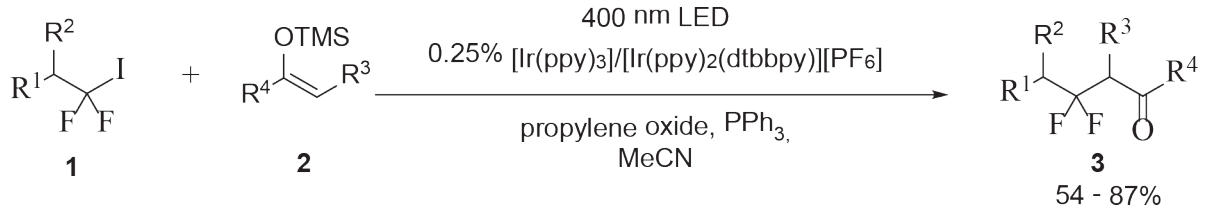


Рис. 1. *Общая схема исследованной реакции*

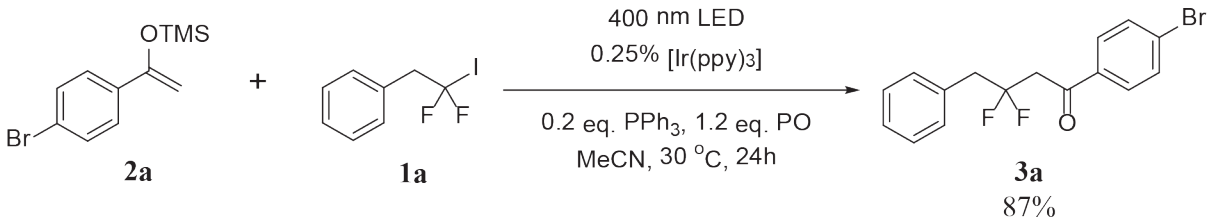


Рис. 2. *Оптимальные условия получения соединения **3a***

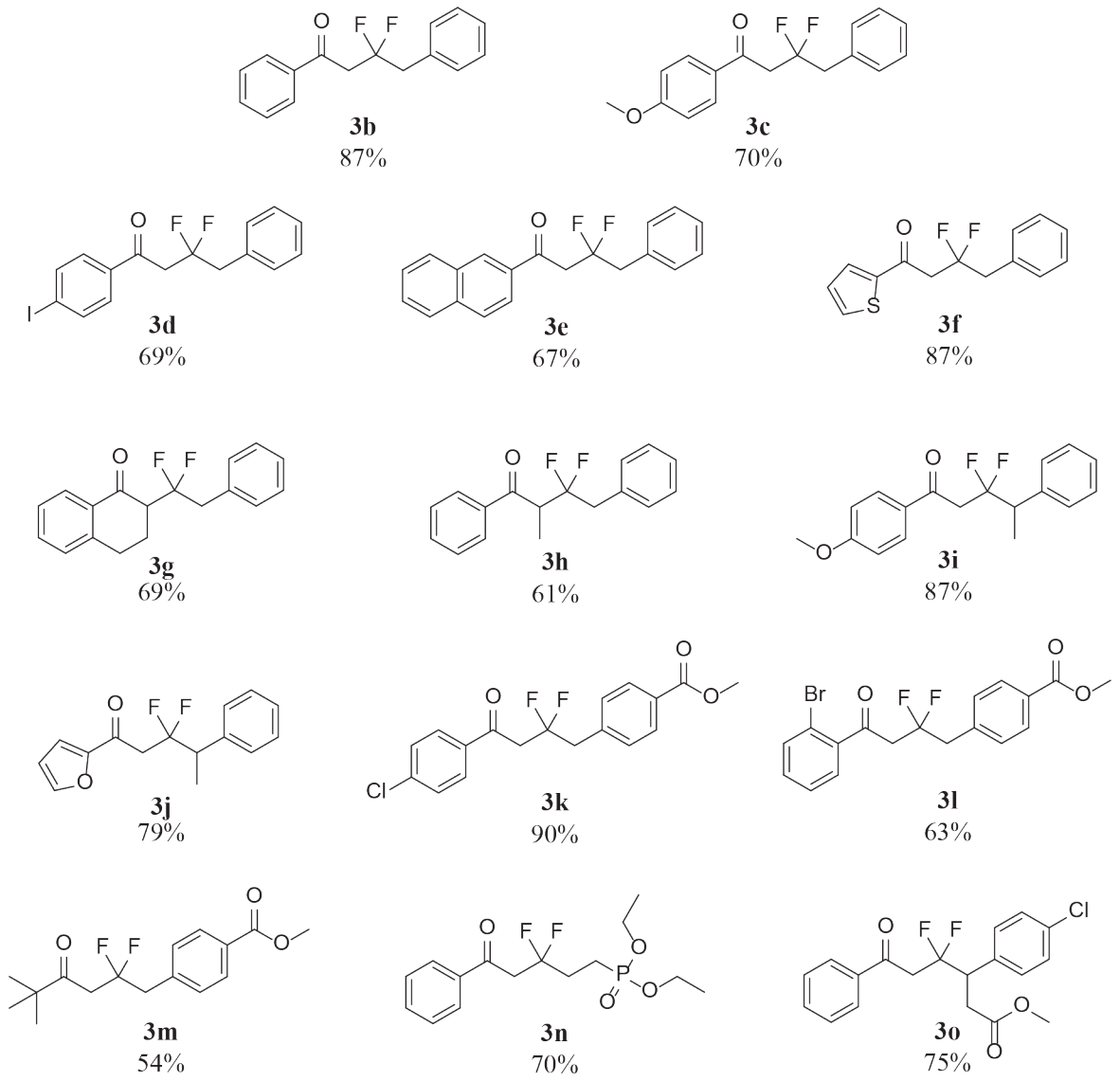


Рис. 3. *Соединения **3b–o**, полученные по разработанной методике*

Список литературы

1. *Gillis E.P., Eastman K.J., Hill M.D., Donnelly D.J., Meanwell N.A. // J. Med. Chem., 2015.– 58(21).– 8315–8359.*
2. *(a) Zhang C.P., Chen Q.Y., Guo Y., Xiao J.C., Gu Y.C. // Chem. Soc. Rev., 2012.– 41.– 4536–4559; (b) L. Li, Q.-Y. Chen, Y. Guo // J. Org. Chem., 2014.– 79.– 5145–5152; (c) D. Katayev, J. Vaclavik, F. Bruning, B. Commare, A. Togni // Chem. Commun., 2016.– 52.– 4049–4052; (d) Y. Lu, Y. Li, R. Zhang, K. Jin, C. Duan // J. Fluorine Chem., 2014.– 161.– 128–133; (e) T. Kawamoto, R. Sasaki, A. Kamimura // Angew. Chem. Int. Ed., 2017.– 56.– 1342–1345.*
3. *Chernov G.N.; Levin V.V.; Kokorekin V.A.; Struchkova M.I.; Dilman A.D. // Adv. Synth. Catal., 2017.– 359.– 3063−3067.*

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИФЕНИЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.М. Чернова, П.П. Минаев
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 133, rita.chernova2016@yandex.ru

Необходимость сокращения выбросов CO_2 и нивелирования неритмичности работы крупных потребителей энергии направляет преобразование действующей энергетической системы в направлении большей устойчивости с опорой на возобновляемые источники энергии. В этом процессе водород в качестве энергоносителя приобретает все большее значение. Физико-химические свойства водорода, а именно газообразное состояние при нормальных условиях, отсутствие запаха, горючесть и взрывоопасность, препятствуют его внедрению в современную топливно-энергетическую систему. Актуальным способом применения водорода является его использование в форме органических соединений, так называемых жидких органических носителях водорода. Аккумулирование водорода в органических носителях основано на протекании обратимых реакций гидрирования-дегидрирования [1, 2].

Главной проблемой при реализации систем аккумулирования водорода на основе ненасыщенных органических соединений является разработка дешевых и эффективных катализаторов, ускоряющих реакции гидрирования-дегидрирования [3].

В качестве носителя водорода в настоящей работе рассматривалась система дифенил-дициклогексил, для которой водородная емкость равна 7,3 %мас. или 64,2 г H_2/л. Практическая задача, которая решалась в исследовании – синтез никелевых катализаторов на различных носителях, определение оптимального содержания металла и изучение каталитической активности синтезированных образцов в реакциях гидрирования-дегидрирования дифенила.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки по влагоемкости водным раствором гексагидрата нитрата никеля (II). В качестве носителей катализаторов использовали SiO_2, Al_2O_3 и SBA-15. Пропитанные образцы выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем сушили (при 80, 110 °C по 2 часа) и прокаливали (при 450 °C 4 часа) в атмосфере воздуха. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 400 °C в течение 2 ч.

Образцы с содержанием Ni 6, 12 и 24 %мас. были исследованы методами температурно-программируемого восстановления, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

Активность синтезированных катализаторов определяли на проточной каталитической установке с микрореактором при температурах 60–110 °C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 2–10 $ч^{-1}$ и кратности водород:сырье 1500 $нм^3/м^3$. В качестве модельной смеси использовали раствор дифенила в гептане.

При испытании никелевых катализаторов было установлено, что при увеличении содержания никеля конверсия дифенила растет, при прочих равных условиях. Константы скорости реакции гидрирования, рассчитанные для образца, содержащего 12 %мас. никеля, оказались выше, чем константы скорости, полученные для двух других катализаторов во всем исследуемом диапазоне температур, что говорит о более эффективной работе нанесенного металла.

Определив оптимальный состав катализатора гидрирования, были синтезированы и испытаны образцы, нанесенные на SiO_2, Al_2O_3 и SBA-15. Активность полученных катализаторов уменьшалась в ряду 12 Ni/SBA-15 > 12 Ni/SiO_2 >> 12 Ni/Al_2O_3. Константы скорости, рассчитанные при 80 °C для 12 Ni/SBA-15 и 12 Ni/SiO_2 оказались близкими по значению (1,68 $с^{-1}$ и 1,39 $с^{-1}$ соответственно). Катализатор 12 Ni/Al_2O_3 проявлял наименьшую активность даже при повышенных температурах, конверсия дифенила составляла не более 35 %.

Согласно данным ПЭМ ВР, никель, нанесенный на Al_2O_3, обладал высокой дисперсностью, средний размер частиц составлял менее 6 нм. Катализатор 12 Ni/SiO_2 имел однородное распределение частиц, средний размер которых составляет 7,4 нм. Образец 12 Ni/SBA-15 характеризовался неравномерным распределением частиц. Только 63 % всех видимых частиц располагались в порах носителя.

Список литературы

1. *Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // Accounts of Chemical. Research, 2017.– V.50.– №1.– P.74−85.*
2. *Hea T., Peia Q., Chena P.// Journal of Energy Chemistry, 2015.– №24.– P.587–594.*
3. *Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику.– М.: Энергоатомиздат, 1984.– 264с.*

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ИЗ СПИРТОВ ФРАКЦИИ C_6–C_9

И.Д. Чужайкин, В.О. Кудюрова, И.А. Кораблев

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Е. Федосова

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева
Дзержинский политехнический институт
606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара 49, chujaikin@yandex.ru.

Простые эфиры имеют достаточно широкий спектр применения: от косметики до компонентов моторных масел. Одной из перспективных сфер потребления является использование простых эфиров в качестве многофункциональных присадок к дизельному топливу.

Известно несколько способов получения простых эфиров. Самым легко осуществимым является межмолекулярная дегидратация спиртов (1).

$$2R–CH_2–OH \rightarrow R–CH_2–O–CH_2–R + H_2O \quad (1)$$

где $R = C_5–C_8$.

Предлагается получать простые эфиры из первичных спиртов C_6–C_9 на цеолите Y и использовать их в качестве топливного компонента. С целью выяснения основных закономерностей протекания процесса и определения оптимальных условий синтеза варьировались содержание катализатора, температура и наличие растворителя.

Эксперимент проводился в металлическом реакторе с рубашкой работающего по типу реактора смешения периодического действия. Исходные спирты и катализатор загружали в реактор и нагревали до заданной опытом температуры. Содержание симметричных простых эфиров в реакционной массе определяли методом газовой хроматографии.

В результате анализа полученных данных (рис. 1.) было выявлено, что наиболее благоприятными условиями для максимального выхода простых симметричных эфиров, полученных из спиртов фракции C_6–C_9 на цеолите Y, является содержание катализатора 100 г/л и температура синтеза 180 °C.

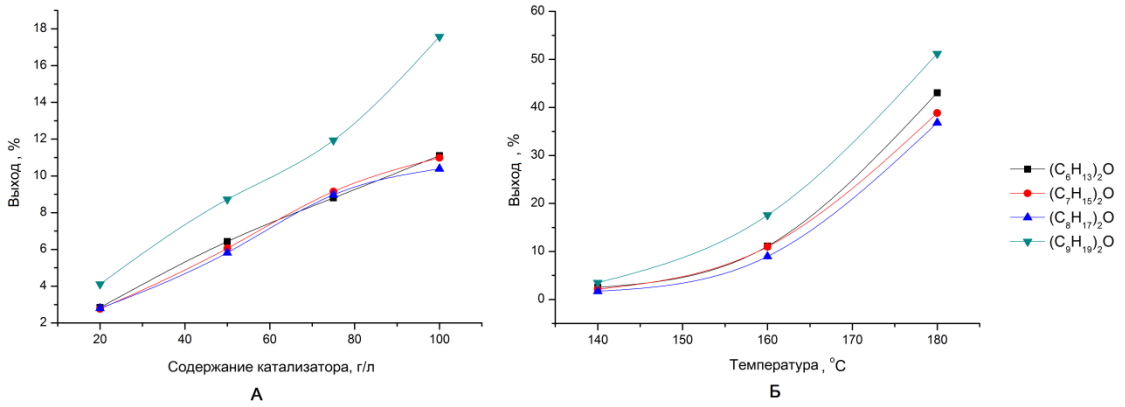


Рис. 1. *Зависимость выхода простых симметричных эфиров от содержания катализатора (А) и температуры синтеза (Б)*

Список литературы

1. *Marchionna M., Patrini R., Giavazzi F., Sposini M., Garibaldi P. // 16th World Petroleum Congress, 2000.– V.1.– №16.– P.38–45.*

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКТАВИНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА

Е.А. Шаршина, Е.И. Карпова, М.В. Тутов

Дальневосточный федеральный университет

690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, sharshina2@gmail.com

Загрязнение воды из-за различных органических и неорганических загрязняющих веществ остаётся серьезной экологической и общественной проблемой. Ионы тяжелых металлов и органические красители являются основными экологически вредными загрязнителями воды. Их появление обычно связано с промышленными и сельскохозяйственными сточными водами [1]. Поэтому в последнее время неорганические/органические гибридные материалы особенно привлекательны как адсорбенты для связывания катионов металла. Целью нашего исследования являлось получение методом клик-химии новых высокофункционализированных кремнийорганических соединений дендримерной природы на основе октавинилсилсесквиоксана, 2,2'(этилендиокси)диэтантиола (дитиол), винилтриэтоксисилана и тиоглицерина, которые в дальнейшем будут использованы для создания перспективных сорбционных материалов на катионы щелочноземельных металлов. Триэтоксисилильные группы обеспечат возможность проведения гидролитической поликонденсации для формирования гелей золь-гель методом, а

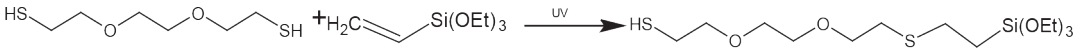


Рис. 1. *Схема взаимодействия дитиола и винилтриэтоксисилана*

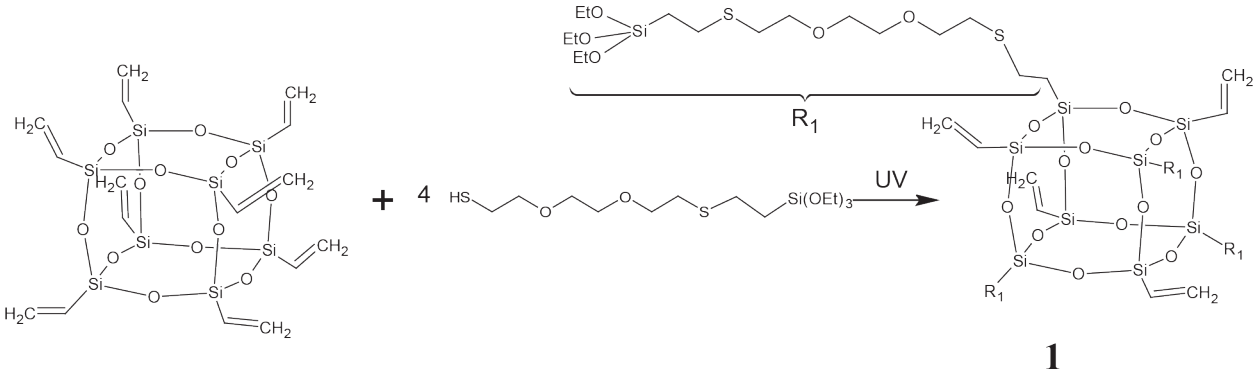


Рис. 2. *Схема взаимодействия 3,6-диоксо-9-тио-11-триэтоксисилилундекантиола и октавинилсилсесквиоксана*

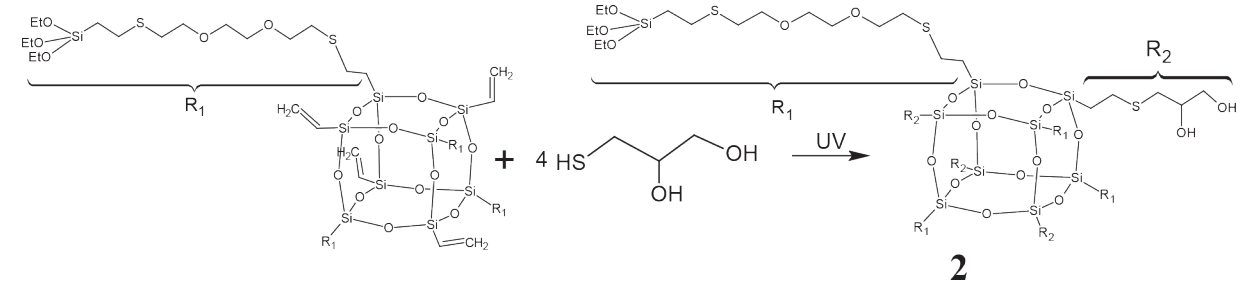


Рис. 3. *Схема взаимодействия соединения **1** и 1-тиоглицерина*

тио- и гидроксигруппы создадут координационные центры и обеспечат необходимую степень гидрофильности формируемых гелей. Октавинилсилсесквиоксан, в свою очередь, является удобным исходным кремнийорганическим мономером для получения наноструктурированных материалов дендримерной природы с заданной пространственной структурой за счет наличия восьми функциональных винильных групп.

Реакция проводилась в три стадии: первая стадия заключалась во взаимодействии дитиола и винилтриэтоксисилана под воздействием ультрафиолетового излучения в течение 30 минут (рис. 1).

Вторая стадия заключалась во взаимодействии 3,6-диоксо-9-тио-11-триэтоксисилилундекантиола, полученного в первой стадии, с октавинилсилсеквиоксаном в соотношении 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 в диэтиловом эфире действием ультрафиолетового излучения в течение 4 часов (рис. 2).

Третья стадия: к соединению **1** в диэтиловом эфире добавляли 1-тиоглицерин в количестве эквивалентном числу оставшихся винильных групп. Реакция проводилась под воздействием ультрафиолетового излучения в течение 4 часов (рис. 3).

Полученные соединения, представляющие собой бесцветные вязкие жидкости, были исследованы методами ИК-, ЯМР-, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si-спектроскопии.

Таким образом, методом клик-химии нами получены новые высокофункционализированные кремнийорганические соединения дендримерной природы на основе октавинилсилсесквиоксана, способные к гидролитической поликонденсации с образованием сорбционно-активных материалов, являющихся предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ, проект №4.8063.2017/8.9

Список литературы

1. *Hai-Bo He, Bin Li, Jun-Ping Dong, Yun-Yi Lei, Tian-Lin Wang, Qiong-Wei Yu, Yu-Qi Feng and You-Bao Sun. // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013.– V.5.– P.8058–8066.*

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ТРИАЗЕНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.В. Швыркова[1], Н.В. Жукова[2]
Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова

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

[2]ООО «НИОСТ»
634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, NatalyaZhukova23.02@yandex.ru

Согласно литературным данным в последнее время заметно расширилась область применения ароматических галогензамещенных триазенов в органическом синтезе. В последнее время такие триазены стали использоваться в реакциях сочетания (Хека, Сузуки, Соногаширы) [1], карбонилирования (в синтезе амидов карбоновой кислоты) [2], получении элементоорганических соединений и прочих.

В настоящее время основным способом получения галогенсодержащих ароматических триазенов, согласно литературным данным, является использование галогензамещенных аминов. Альтернативных способов введения галогеновых групп в ароматическое кольцо триазенов не было найдено. Кроме того, не было найдено систематизированных данных по их использованию в качестве источника получения диазониевых солей.

Целью настоящей работы является получение I- и Cl-замещенных ароматических триазенов в мягких условиях и их использование для получения соответствующих диазосолей. Данное исследование является продолжением на-

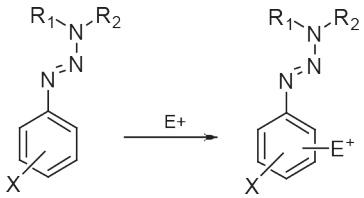


Схема 1.

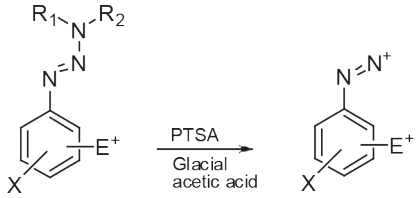


Схема 2.

шей работы по введению брома в ароматическое кольцо триазенов и изучению электрофильных свойств ароматических триазенов [3].

Основными реакциями получения галогензамещенных триазенов в данном исследовании были реакции электрофильного замещения атома Н ароматического кольца триазена галоген-ионами, генерируемыми из соответствующих сукцинимидов, согласно общей схеме 1, где: R_1, $R_2 = CH_3$; C_2H_5; $-(CH_2)_2$; $-(CH_2)_3$; X = H, –OMe, $-NO_2$, –CN; E^+ = NCS, NIS.

Процессы проводились в мягких условиях (при комнатной температуре), в качестве растворителей были использованы хлороформ или хлористый метилен. Полученные I-, и Cl-замещенные ароматические триазены были выделены, их структуры подтверждалась методами ЯМР (^{1}H и ^{13}C), ИК и ГХ-МС.

Основными реакциями получения галогензамещенных солей диазония в данном исследовании было разложение соответствующих триазенов. Синтез диазосолей проводился в мягких условиях, образец оставлялся при перемешивании в смеси п-толуолсульфкислоты и ледяной уксусной кислоты всего на несколько минут. Общую схему реакции можно представить в следующем виде:

Окончание реакции определяли с использованием метода ТСХ.

В данной работе были подобраны условия синтеза I- и Cl-замещенных ароматических триазенов: выявлено влияние природы и количества соответствующих сукцинимидов, установлено влияние заместителя и растворителя на выход целевого продукта. Наиболее подходящим условиями проведения процесса галогенирования ароматических триазенов является проведение реакции в хлороформе при комнатной температуре с использованием соответствующих сукцинимидов в количестве 1,1 эквивалента в качестве галогенирующего агента. Ароматические триазены, содержащие электронодонорные заместители в кольце наиболее легко подвергаются реакциям электрофильного замещения (галогенирования). С триазенами, содержащими электроноакцепторные заместители ($-NO_2$, –CN) в указанных условиях реакции с сукцинимидами не протекают.

Так же в работе получен ряд галогензамещенных ароматических солей диазония. Их структуры были подтверждены с использованием физико-химических методов анализа.

Список литературы

1. *Knepper Kerstin et al. European Journal of Organic Chemistry, 2006(8).– 1886–1898.*
2. *Yin Zhiping et al. From European Journal of Organic Chemistry, 2017(27).– 3992–3995.*
3. *ВТСНТ-2017: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов / под ред. А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.– 395с.*

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ ТРИАЗЕНАХ

А.С. Швыркова[1], Н.В. Жукова[2]
Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова

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

[2]ООО Научно-исследовательская организация «Сибур-Нефтехим»
634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, shvyrkovaanna@gmail.com

Ароматические триазены и их производные широко используются в различных областях науки и медицины [1]. Именно триазеновая группа придает реакционную способность соединениям, которые, вследствие этого, являются перспективным материалом для синтеза новых веществ. Так, ароматические триазеновые соединения, используют как группы агентов, которые обладают противоопухолевыми и мутагенными свойствами. Триазеновые соединения имеют превосходные фармакокинетические свойства и низкую токсичность [2]. Также, данные соединения привлекли свое внимание для получения радиоактивных изомеров арилоидов, как средств визуализации в медицинской практике [3]. Галогензамещенные триазены используются в качестве субстратов для получения новых гетероциклических систем (карбазолы, хинолины, фенантрены, индолы и др.).

Условно реакции ароматических триазенов можно разделить на две больших группы: реакции, протекающие с использованием триазеновой группировки, которые в свою очередь хорошо изучены; и реакции протекающие в ароматическом кольце, в частности, галогенирование, исследованы недостаточно [4].

Целью настоящей работы является исследование электрофильных свойств ароматических триазенов и получение новых полезных органических продуктов.

Для синтеза триазенов, основным методом является реакция диазониевых солей с первичными или вторичными аминами [5].

Прямое галогенирование (бромирование) ароматических триазенов протекало согласно общей схеме 1, где: R_1, R_2=CH_3; C_2H_5; $–(CH_2)_2$; $–(CH_2)_3$; X=H, –OMe, $–NO_2$; E^+=Br_2, NBS.

Полученные в результате реакции продукты были проанализированы с использованием методов ГХ/МС, ЯМР (^{1}H).

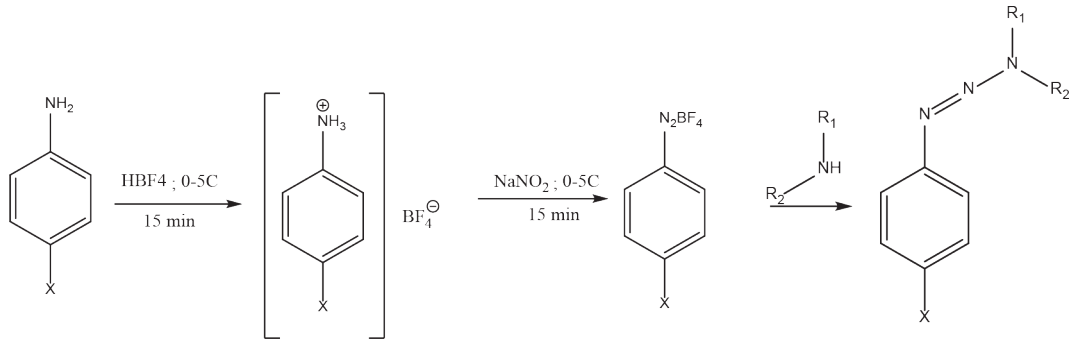


Схема 1.

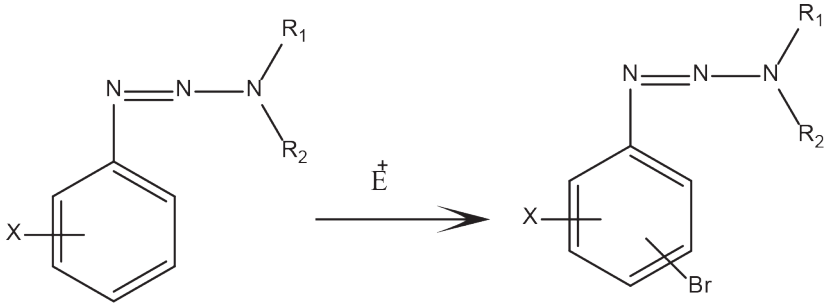


Схема 2.

Список литературы

1. *M.M. Haley, D.B. Kimball. Triazenes: A Versatite Tool in Organic Synthesis // Journal Angew. Chem. Int. Ed., 2002– V.41.– 3338–3351.*
2. *F.M. Mario, T.G. Tortorellia, G.A. Francesco, T.L. De Vecchisa. Triazene compounds: Mechanism of action and related DNA repair systems // Pharmacological Research, 2007.– P.275–287.*
3. *C.S. Rondestvedt, S.J. Davis. 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes as Tumor Inhibitors//Journal of Organic Chemistry, 1957.– V.22.– 200–3.*
4. *W.Yang, J.Zhou, B.Wang, H.Ren. Lewis Acid-Promoted Synthesis of Unsymmetrical and Highly Functionalized Carbazoles and Dibenzofurans from Biaryl Triazenes: Application for the Total Synthesis of Clausine C, Clausine R, and Clauraila A. // Chemistry-A European Journal, 2011.– V.17.– I.49.– P.13665–13669.*
5. *Timothy B. Patrick,Richard P. Willaredt, and David J. DeGonia. Synthesis of Biaryls from Aryltriazenes // J. Org. Chem., 1985.– №13.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИЙ ПРИСАДКИ

А.А. Шмакова
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Г. Щербань

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, info@psu.ru

В настоящее время наблюдается рост числа автомобилей с дизельным двигателем. В России, где холодная климатическая зона занимает большую часть страны, наиболее актуально использование зимних марок ДТ[1]. В связи с этим, одной из основных задач для нефтеперерабатывающих заводов(далее НПЗ) является увеличение выхода ДТ с более качественными низкотемпературными свойствами по средствам вовлечения присадок[2]. В России производится топливо, которое по физико-химическим и эксплуатационным показателям должно соответствовать требованиям, указанным в ГОСТ 32511-2013 [3]. Рекомендуемая температура применения топлива соответствует предельной температуре фильтруемости (ПТФ). В ходе работы нами было проанализировано влияниедепрессорно-диспергирующей присадки (далее ДДП-присадки) на физико-химические показатели двух базовыхтоплив сорта С, одно из которых являлось гидродиароматизированным (ГДА топливо), а также определеноколичество присадки, необходимое для получения ПТФ минус 20 °С. Для всех исследованных марок анализировали фракционный состав, молекулярно-массовое распределения(далее ММР) н-парафинов, ПТФ. Типичное ММР н-парафинов для базового топлива сорта С представлено на рис.1. Для то-

Таблица 1. Анализ предельной температуры фильтруемости дизельного топлива база сорта Сс ГДА/ без ГДА

Дозировка ДДП, ppm	Предельная температура фильтруемости			
	Дизельное топливо базовое сорт С(с ГДА) (1 вариант)	Дизельное топливо базовое сорт С (без ГДА) (1 вариант)	Дизельное топливо базовое сорт С (с ГДА) (2 вариант)	Дизельное топливо базовое сорт С (без ГДА) (2 вариант)
200	–13	–11	–11	–10
300	–15	–13	–13	–12
400	–18	–16	–15	–14
500	**–20**	–18	–18	–18
600	–22	**–20**	**–20**	**–20**
700	–25	**–22**	**–23**	**–22**
800	**–26**	–22	–23	–22
900	–26	–22	–23	–22
1000	–26	–22	–23	–22

плива сорта 2 вид распределения был аналогичен. В таблице 1 представлено влияние ДДП на ПТФ изученных топлив.

На основании проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

1. Модифицирование топлива посредством ГДА позволяет снизить концентрацию ДДП, необходимую для достижения оптимальной ПТФ.
2. Оптимальная концентрация ДДП зависит от фракционного состава ДТ и его молекулярно-массового распределения.
3. Начиная с определённой концентрации ДДП, происходит насыщение ДТ присадкой, и дальнейший рост её содержания не приводит к изменению ПТФ дизельного топлива.

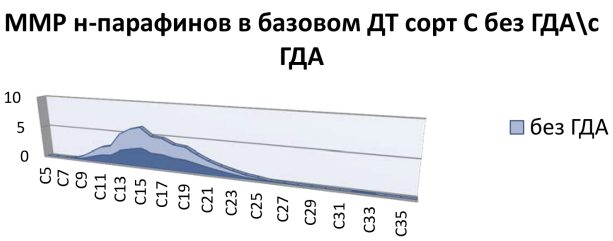


Рис. 1. *ММР н-парафинов в базовом ДТ сорт С без ГДА/ с ГДА*

Список литературы

1. *Электронный ресурс. Дизельное топливо. Область применения и приоритеты.– http://diesel-s.ru/info/.*
2. *Электронный ресурс. Альтернативные топлива.Энергетика. Требования к дизельным топливам.– http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=943.*
3. *Межгосударственный стандарт. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009). Топливо дизельное евро. Технические условия.*

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КУБЫ ДИСТИЛЛЯЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ – НОВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

С.А. Юдаев[1], М.Ю. Жила[2], М.С. Воронов[2], П.И. Шпакова[2], А.А. Гладышева[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, udgin92@mail.ru

[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9

На сегодняшний день, в связи с ростом мирового производства биодизеля, встаёт проблема переработки образующихся отходов, которые не находят адекватного рынка сбыта в необработанном виде. Так, при выделении метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) остаются кубы дистилляции, представляющие собой, в основном, остатки непрореагировавших растительных масел.

В свою очередь, производные растительных масел нашли применение во многих областях народного хозяйства [1]. Наибольший практический интерес находят эпоксидированные растительные масла и их производные, так как они обладают высокой реакционной способностью и являются универсальными промежуточными соединениями для получения широкой гаммы материалов (смазочные материалы, эпоксидные и алкидные смолы, полиолы для производства полиуретанов и др.) [2].

Для проведения реакции эпоксидирования в качестве исходного сырья были выбраны кубы с дистилляции МЭЖК растительных масел. Для приготовления эпоксидирующего агента использовали 37%-ный раствор пероксида водорода и 85%-ный раствор муравьиной кислоты. Синтез осуществляли в круглодонной трёхгорлой стеклянной колбе объёмом 150 мл, снабжённой обратным холодильником и термометром. Система подогрева реакционной массы – масляная баня. Перемешивание осуществлялось верхнеприводной мешалкой (500–600 об/мин). Реакционную смесь разогревали до необходимой температуры (40–50 °С). Затем по каплям добавляли пероксид водорода в течение 20 мин. После окончания синтеза эпоксидированный куб отмывали от остаточного содержания кислот (экстракция водой) и отпаривали от остатков влаги с помощью ротационно-плёночного испарителя. Полученный образец был проанализирован на

Таблица 1. Изменение вязкости композиции пасты ПВХ в присутствии стандартного стабилизатора (эпоксидированного соевого масла) и эпоксидированного куба дистилляции МЭЖК

Время измерения	Паста 1 (со стандартом)					Паста 2 (с продуктом)				
	t, °C	Вязкость, сП[a)]				t, °C	Вязкость, сП[a)]			
		10, $с^{-1}$	20, $с^{-1}$	50, $с^{-1}$	100, $с^{-1}$		10, $с^{-1}$	20, $с^{-1}$	50, $с^{-1}$	100, $с^{-1}$
Начальное	24,2	3479	3419	2879	2807	25,1	3959	3539	3143	3011
Через 2 ч	23,5	4199	3899	3719	3575	23,8	4079	3599	3359	3263
Через 24 ч	22,4	4919	4559	4391	4271	23,0	4679	4079	3935	3875
Через 48 ч	21,8	5759	5159	4871	4727	22,4	5039	4559	4103	3879
Через 72 ч	20,7	6239	5579	5303	5111	20,8	5039	4799	4511	4379

[a)] – измерение вязкости при различных скоростях вращения вала.

содержание эпоксидов и остаточное содержание двойных связей.

Сначала были проведены исследования зависимости селективности процесса образования эпоксидов от количества добавляемого пероксида водорода. В ходе проделанных экспериментов было установлено, что мольный избыток пероксида водорода к двойным связям в кубовом остатке практически не влияет на протекание реакции. Было решено проводить синтез при мольном соотношении [HCOOH] : [Двойные связи] = 1,5 : 1; $[H_2O_2]$: [Двойные связи] = 1 : 1. Для достижения максимального выхода необходимо проводить процесс в несколько стадий. После пяти стадий эпоксидирования выход эпоксидов по двойным связям составил 87 %.

Далее были проведены испытания эпоксидированного куба в качестве стабилизатора вязкости пасты ПВХ (таблица 1). Вязкость получившейся смеси измеряли на приборе Viscometer BROOKFIELD DV-II+ Pro.

Оказалось, что образец с введенным в композицию эпоксидированным кубом дистилляции придаёт пасте ПВХ стабильность вязкости во времени. Таким образом, было продемонстрировано, что модифицированный куб с дистилляции МЭЖК может использоваться в качестве альтернативной стабилизирующей добавки в полимерных композициях на основе ПВХ.

Список литературы

1. *Meier M., Metzgerb J.O., Schubert U.S. // Chem. Soc. Rev., 2007.– V.36.– P.1788–1802.*
2. *Borugadda V.B., Goud V.V. // Energy Procedia, 2014.– V.54.– P.75–84.*

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО ФОНА НА ПРОЦЕСС ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ Co^{2+} СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ИНОЗИТГЕКСАФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

С.Б. Ярусова[1,2], Н.В. Макаренко[1], К.И. Илюшина[2]
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.Б. Ярусова

[1]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

[2]Владивостокский государственный университет экономики и сервиса
690014, Россия, г. Владивосток, ул. Гоголя 41, yarusova_10@mail.ru

Инозитгексафосфорная (ИГФК, фитиновая) кислота является продуктом растительного происхождения, но ее состав и структура могут различаться от сырья и способа его переработки [1]. В научной литературе описаны комплексы ИГФК с различными металлами (Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Pb, Hg, Ni, Sn, Fe) [2].

В Институте химии ДВО РАН исследован процесс извлечения ионов Co^{2+} в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20 °C из водных растворов хлорида кобальта фитиновым сорбентом. Установлено, что максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составляет 2,6 ммоль•$г^{-1}$. Получены данные по влиянию температуры на кинетику извлечения ионов Co^{2+}

исследуемым сорбентом. Показано, что при повышении температуры от 20 до 60 °С сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается во всем временном интервале, достигая через 180 мин значений 1,4 ммоль•г$^{-1}$ (степень извлечения ионов Co^{2+} составляет 92,1 %) [3]. Представляет интерес изучение закономерностей извлечения ионов Co^{2+} из растворов сложного ионного состава, в том числе из морской воды.

Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты рисовую мучку, полученную при шлифовке зерна риса, подвергали кислотному гидролизу 0,27 М соляной кислотой, раствор направляли на ультрафильтрацию. Из очищенного экстракта производное ИГФК осаждали 2,75 М гидроксидом натрия.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 400, и температуре 20 °С из растворов хлорида кобальта на основе дистиллированной и морской воды с различными начальными концентрациями ионов Co^{2+} в диапазоне от 0,29 до 5,0 ммоль•л$^{-1}$ при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Растворы хлорида кобальта заданной концентрации готовили растворением точных навесок $CoCl_2$•$6H_2O$ квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 4525-77) в соответствующих объемах дистиллированной и морской воды. Морскую воду, на основе которой были приготовлены растворы с различным содержанием ионов Co^{2+}, отбирали в Японском море в акватории Амурского залива (г. Владивосток), фильтровали через фильтр «белая лента». Концентрация ионов в морской воде, мкг•мл$^{-1}$: Na^+ – 9228; K^+ – 395; Ca^{2+} – 344; Mg^{2+} – 1214.

Сорбционную емкость (Ас, ммоль•г$^{-1}$) фитинового сорбента рассчитывали по формуле:

$$A_C = (C_{исх} - C_p)^{V/m}, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов Co^{2+} в растворе, ммоль•л$^{-1}$; C_p – равновесная концентрация ионов Co^{2+} в растворе, ммоль•л$^{-1}$; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов Co^{2+} (α, %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = [(C_{исх} - C_p)/C_{исх}] \cdot 100\% \quad (2)$$

В результате проведенных исследований установлено, что наличие солевого фона существенно снижает сорбционную емкость фитинового сорбента. Найдено, что степень извлечения ионов Co^{2+} из растворов без солевого фона достигает 90,0 %, а из морской воды – не превышает 23,0 %. При извлечении ионов Co^{2+} из морской воды величина сорбционной емкости фитинового сорбента снижается с 1,52 до 0,32 ммоль•г$^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2884.2017.3.

Список литературы

1. *Saburov K.A., Kamilov Kh.M. // Chemistry of Natural Compounds, 1989.– Vol.25.– P.695–698.*
2. *De Stefano C., Milea D., Porcino N., Sammartano S. // Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006.– Vol.54.– P.1459–1466.*
3. *Yarusova S.B., Makarenko N.V., Gordienko P.S., Karpenko M.A., Novikova E.S. // Russian Journal of Physical Chemistry A., 2018.– Vol.92.– №3.– P.559–564.*

СИНТЕЗ 3,4-КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТИЕНОКУМАРИНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

А.И. Яхутина, И.О. Акчурин, А.Ю. Бочков, В.Ф. Травень
Научный руководитель – ст. преп. И.О. Акчурин

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, traven@muctr.ru

Синтез флуоресцентных красителей в настоящее время приобретает все большую актуальность. Конденсация кумаринов с различными пятичленными гетероциклами по лактоновому кольцу и последующее увеличение сопряженной системы позволяет получать системы с полезными хромофорными свойствами. Подобные флуорофоры могут быть использованы в качестве лазерных красителей, флуоресцентных сенсоров, меток для биохимических исследова-

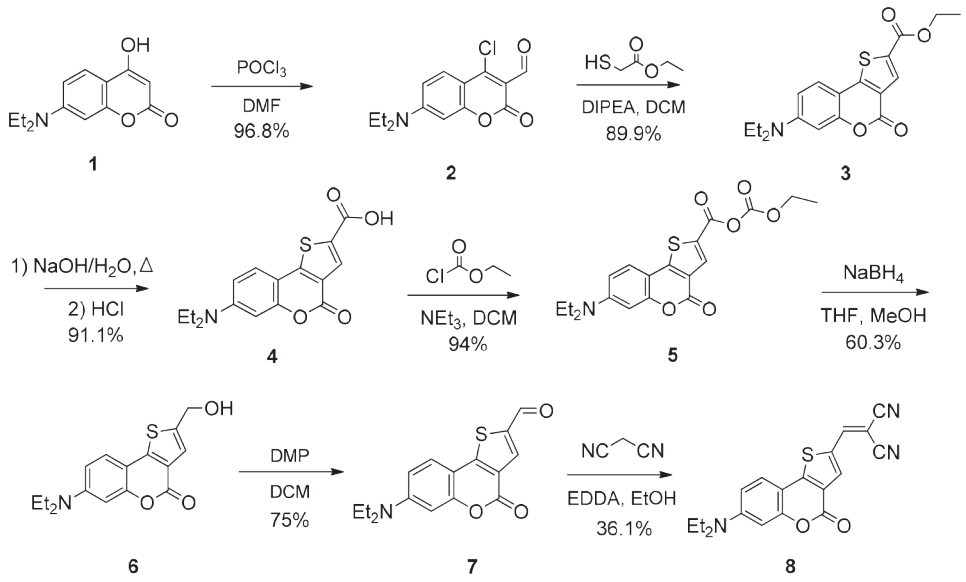


Схема 1.

Таблица 1.

Соединение	$\lambda^{погл}_{макс}$, нм	ε (×10⁻⁴), $M^{-1}см^{1}$	$\lambda^{фл}_{макс}$, нм	Δλ, нм	Ф[a]	Растворитель
7	430	3,29	459	29	0,88	PhMe
	436	3,78	493	57	0,97	DCM
	436	4,19	515	79	0,45	DMF
8	510	3,78	556	46	0,07	PhMe
	520	2,83	602	82	0,47	DCM
	514	2,43	647	133	0,31	DMF

ний [1].

Целью настоящей работы является синтез и изучение спектральных свойств производных тиено[3,2-c]кумарина, по концам которых расположены донорная и акцепторная группы (*push-pull* системы).

Для аннелирования кумаринового фрагмента по положению 3,4 с тиофеном 3-формил-4-хлор-7-диэтиламинокумарин **2** подвергают реакции с этиловым эфиром тиогликолевой кислоты. Щелочной гидролиз соединения **3** приводит к образованию кислоты **4**. Последующее восстановление кислоты **4** до спирта **6** осуществляется через смешанный ангидрид **5**. Целевой альдегид **8** получают по реакции окисления спирта **7** с использованием реагента Десс-Мартина (DMP).

С целью формирования *push-pull* системы альдегид **7** вводят в реакцию Кневенагеля с малондинитрилом в присутствии слабого основания (схема 1).

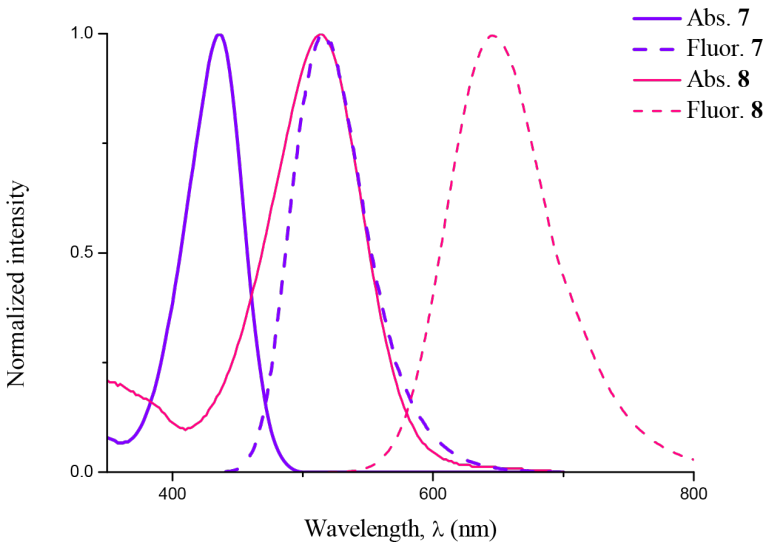


Рис. 1. *Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений 7, 8 в DMF*

Для полученных соединений **7** и **8** были изучены спектральные свойства (таблица 1).

Спектральные данные с характерными мак-

симумами поглощения и испускания в видимой области спектра свидетельствуют об интенсивной флуоресценции и хороших квантовых выходах тиенокумаринов **7** и **8**. Очевидно, что введение электроноакцепторной группы в тиофеновый фрагмент приводит к батохромному сдвигу и росту величины Стоксова сдвига (рис. 1).

Список литературы

1. *Richard J. A. et al. 7-Hydroxycoumarin − hemicyanine hybrids: a new class of far-red emitting fluorogenic dyes // Organic letters, 2008.– V.10.– №19.– P.4175–4178.*

РАЗРАБОТКА СОВМЕЩЕННОГО РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ МЕЗИТИЛА ИЗ АЦЕТОНА

М.А. Яхьяев, В.С. Гутенков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.А. Писаренко

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, Москва, yakhyaev2008@mail.ru

Введение

Окись мезитила является важным компонентом в химической технологии. Она находит применение в производстве фармацевтических препаратов и в качестве растворителя. Также окись мезитила используют в качестве реагента для производства метилизобутилкетона [1]. В связи с ростом на спрос окиси мезитила, развитие и улучшение технологий производства является актуальной задачей. Использование совмещенного реакционно-ректификационного процесса при производстве окиси мезитила значительно увеличивает конверсию процесса и скорость реакции за счет вывода продукта из реакционной зоны. Для выбора условий проведения совмещенного процесса необходимо подробно исследовать физико-химические основы превращения ацетона в окись мезитила.

Теоретическая часть

Создание более экологически безопасных и экономически выгодных технологий привело к внедрению в промышленность совмещенных процессов. Это связано с тем, что в совмещенных процессах по сравнению с традиционным последовательным способом, блок химического превращения и блок разделения объединены в один аппарат [2]. Размещение реакционной зоны в разделительном аппарате создает благоприятные условия для протекания целевой химической реакции и подавления побочных, что позволяет увеличить селективность и степень конверсии реагентов в ряде случаев практически до 100% [1, 3]. В качестве примеров совмещенных процессов в промышленности можно привести процессы получение сложных эфиров уксусной кислоты, простых эфиров и обессеривания нефтяных фракции и др. [4, 5]. Современным методом разработки реакционно-ректификационных процессов является анализ статики, позволяющий выделить предельные стационарные состояния, соответствующие максимальному выходу целевого продукта. Следующим этапом разработки совмещенного процесса является вычислительный эксперимент.

Методика эксперимента

Вычислительный эксперимент для проведения совмещенного процесса состоит из нескольких этапов:

1. Выбор модели и подбор параметров, описывающих фазовое равновесие.
2. Выбор и оценку параметров кинетической модели.
3. Анализ статики, как метод разработки совмещенного процесса.
4. Математическое моделирование совмещенного процесса с целью оценки возможности

практической реализации, прогнозируемых анализом статики стационарных состояний.

В соответствии с перечисленными этапами проведена разработка совмещенного реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона.

Результаты и их обсуждение

Предложена схема организации реакционно-ректификационного процесса и подобраны параметры проведения процесса при которых достигается практически 100%-ный выход окиси мезитила.

Список литературы

1. *US 6,762,328 B2 2004. Process for production of MIBK using CD technology.*
2. *Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы.– М.: Химия, 1993.– 416с.*
3. *Sundmacher K., Kienle A. Reactive Distillation. Status and Future Directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.– 287p.*
4. *Harmsen J. // Chem. Eng. & Proc.б 2007.– V.7.– №46.– P.774–780.*
5. *Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S., Sanjay M.M. // Int. J. Chem. Reactor Eng., 2004.– V.52.– №2.– P.1–52.*

Секция 3 Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Н.А. Колпакова

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

Решение прикладных задач по определению платиновых металлов, золота и серебра методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) стало возможным после решения вопросов, связанных с изучением механизма электроконцентрирования и электроокисления осадков платиновых металлов, серебра и золота на поверхности графитовых электродов (ГЭ). Для увеличения чувствительности определения элементов в последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Часто электроосаждение бинарного осадка (модификатор+определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе ИВ. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

В процессе исследований электроокисления бинарных сплавов установлено, что характер вольтамперной кривой при электроокислении бинарного электрохимического осадка зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно.

В работе предложен термодинамический подход для описания процессов селективного электроокисления компонента из твердого раствора или интерметаллического соединения (ИМС), формируемого на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность ГЭ проводилось с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА–4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Оценка состава ИМС или твердого раствора на поверхности электрода проводилась по термодинамическим моделям смещения равновесного потенциала электроотрицательного элемента сплава как функции энергии связи между атомами и составом ИМС в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{см} = 0$):

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm},$$

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_p^{cm} – равновесный потенциал этого компонента в сплаве; ΔH_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов сплава; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Интегральная те-

плота смешения компонентов при образовании электрохимического сплава на поверхности ГЭ рассчитывалась на основе модели парных взаимодействий.

В работе проведены исследования по электроокислению бинарных электролитических осадков: Fe–As, Au–As, Pd–Au, Pt–Hg, Pt–Bi, Pt–In, Rh–Bi, Rh–Hg, Rh–Pb и др. В системе Fe-As образование на поверхности электрода твердых растворов или ИМС не влияет на потенциал пика электроокисления мышьяка, но значительно увеличивает ток электроокисления мышьяка. В системе Pd–Au наблюдаются вольтамперные кривые селективного электроокисления палладия из твердого раствора с золотом, что мешает ИВ-определению палладия.

Электролитические осадки платина – металл и родий-металл представляют собой фазовые структуры с интерметаллическими соединениями. Электроокисление платины и родия не происходит в рабочей области потенциалов ГЭ. Разработана методика определения этих элементов по пикам селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС с родием иди платиной. Полученные данные использованы для теоретического обоснования выбора модификатора при определении элементов методом ИВ с использованием различных типов углеродсодержащих электродов.

ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИОНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЭ

А.Ж. Ауелбекова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gracio888@mail.ru

Аминокислоты, являясь главным строительным материалом любого живого организма, входят в состав большей части продуктов питания, а также используются в качестве кормовых добавок. Последнее время изучению аминокислот удаляется большое значение. Все эти исследования позволяют глубже понять их применение и использование в жизни человека.

Одной из важнейших аминокислот является метионин (2-амино-4-(метилтио)-бутановая кислота). Это незаменимая аминокислота, служит в организме донором метильных групп (в составе S-аденозил-метионина) при биосинтезе холина, адреналина, а также источником серы при биосинтезе цистеина.

Для анализа различных объектов на содержание метионина применяются различные методы: хроматографические [1–2], оптические [3]. Разработаны методики, основанные на фотоколориметрическом определении продуктов взаимодействия аминокислот с нингидрином при длинах волн 440–490 и 570 нм. При этом для разделения и идентификации α-аминокислот используют дорогостоящие аминокислотные анализаторы, которые практически недоступны для большинства лабораторий. Однако, продукты реакции α-аминокислот с нингидрином характеризуются невысокой стабильностью оптической плотности во времени. Электрохимические методы также используются для определения данной аминокислоты. Применяются: капиллярный электрофорез [4], амперометрия [5], вольтамперометрия с использованием различных типов модификаторов [6].

Нами была поставлена цель получения аналитических сигналов метионина с использованием нового типа модификаторов – солей арендиазония. Регистрацию вольтамперограмм проводили в трехэлектродной системе измерения, в качестве рабочего применяли модифицированный графитовый электрод. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М калия хлоридом. Вольтамперограммы регистрировались при анодной линейной развертке потенциала в дифференциальном режиме со скоростью 20 мВ/с.

Впервые нами получены аналитические сигналы метионина с использованием данного типа модифицированных электродов на буферном растворе Бриттона-Робинсона с различным pH. Отмечено, что при увеличении pH фонового раствора, потенциал определяемого вещества смещается в сторону отрицательных значений,

что свидетельствует об облегчении процесса окисления.

Таким образом, нами была доказана целесообразность применения модификации поверхности графитового электрода солями арендиазония для определения аминокислот, на примере метионина.

Список литературы

1. *Определение содержания метионина и витамина B_1 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Xu Hui, Ma Biao, Lu Yi // West China J. Pharm. Sci., 2006.– Т.21.– №2.– С.210–211.*
2. *Количественное определение S-метилметионина в сырых овощах и зеленом солоде методом диффузии стабильных изотопов в сочетании с ГХ-МС/МС. Сравнение с образованием диметилсульфида после тепловой обработки / Scherb Julia, Kreissl Johanna, Haupt Sonja, Schieberle Peter // J. Agr. and Food Chem., 2009.– Т.57.– №19.– С.9091–9096.*
3. *Пат. 2366929 Россия, G01N21/33(2006.01). Способ количественного определения метионина в водных растворах / Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф., Лагутина Е.С. № 2008118451/28. Заявл. 13.05.2008. Опубл. 10.09.2009.*
4. *Методическая и практическая необходимость определения метионина в кормах в виде его оксисоединений методом капиллярного электрофореза / Воронкова Ф.В., Мамаева М.В. // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез: Материалы Всероссийской конференции, Краснодар, 26 сент. 1 окт., 2010.– Краснодар, 2010.– С.260.*
5. *Турусова Е.В., Григорьева Л.А., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е. Использование фотогенерированного йода для оценки // Фармацевтические науки, 2014.– №6.– С.951–955.*
6. *Beitollaxi H., Mohadezi A., Ghorbani F. and all. Electrocatalytic measurement of methionine concentration with a carbon nanotube paste electrode modified with benzoylferrocene // Chinese Journal of Catalysis, 2013.– V.34.– P.1333–1338.*

КИНЕТИЧЕСКИЕ И АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ ПО БИНГЕЛЮ

Ю.Н. Биглова[1], И.М. Сахаутдинов[2]

[1]Башкирский государственный университет
4500074, Россия, г.Уфа, ул. Заки Валиди 32, bn.yulya@mail.ru

[2]Уфимский Институт химии РАН
450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября 71

С момента разработки методов синтеза фуллерена C_{60} в мультиграммовых количествах, огромное число исследований посвящено разнообразным способам его функционализации, а также перспективам применения в различных отраслях науки, техники, биологии и медицины. Однако в научной литературе практически отсутствуют полновесные систематические исследования, позволяющие контролировать и грамотно проводить функционализацию C_{60} с высоким выходом целевого продукта необходимого строения. Нами осуществлено кинетическое исследование процесса циклопропанирования фуллерена C_{60} галогенметилкетонами в условиях реакции Бингеля.

Кинетику превращения C_{60} в метанофуллерены изучали в условиях гомогенного катализа с использованием обращенно-фазного варианта ВЭЖХ, для которого были предварительно подобраны оптимальные условия хроматографирования.

Для решения поставленных задач в качестве целевых продуктов выбраны неописанные в научной литературе метанофуллерены, синтезированные по следующей схеме 1.

Хроматографические исследования различных мольных соотношений реакционной смеси фуллерена с хлорметилкетоном (Cl–K) (или бромметилкетон (Br–K)) в присутствии DBU в толуоле в течение процесса позволили получить кинетические кривые расходования исходного фуллерена и накопления моно-ММF и ди-аддук-

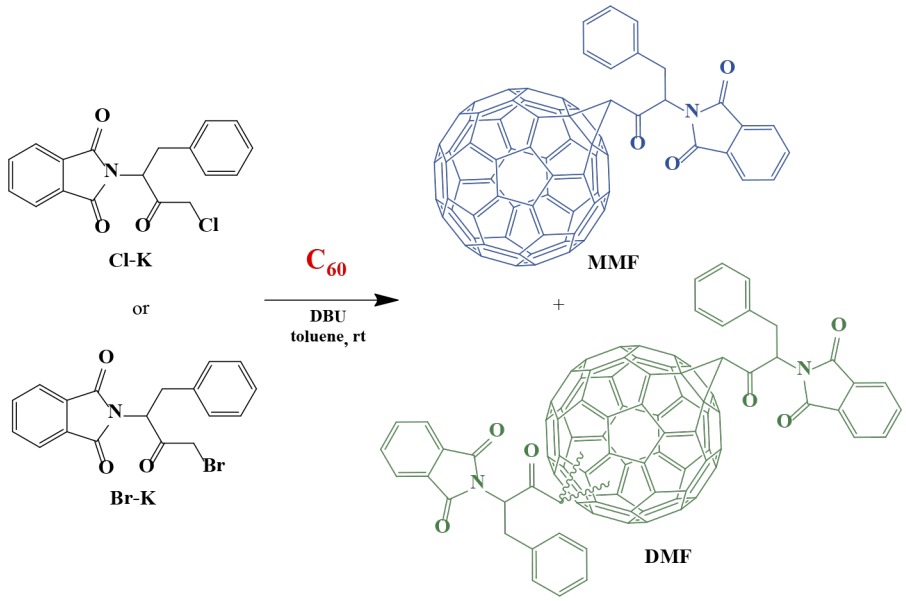


Схема 1. *Синтез моно- и дизамещенных производных C_{60}*

Таблица 1. Значения скоростей реакции циклопропанирования C_{60} по Бингелю при различных температурах

t, °C	T, K	1000/T, K	C_{60} : Cl–K = 1 : 1		C_{60} : Br–K = 1 : 1	
			$\upsilon \times 10^{-6}$, М/мин	ln υ	$\upsilon \times 10^{-6}$, М/мин	ln υ
21	294,15	3,4	0,20	–1,609	0,10	–2,302
35	308,15	3,245	0,71	–0,342	0,50	–0,693
50	323,15	3,095	1,73	0,5481	1,50	0,4054
65	338,15	2,957	4,40	1,4816	3,59	1,2781

тов (DMF).

На основании накопленного в результате эксперимента набора кинетических кривых решалась обратная кинетическая задача, которая заключается в проверке предполагаемого механизма реакции. Для описания кинетического уравнения процесса циклопропанирования по Бингелю необходимы такие параметры, как константа скорости и порядок реакции. Определение последнего осуществляли несколькими методами.

Установлено, что взаимодействие галогенметилкетона с фуллереном в присутствии ДБУ в толуоле является сложной с 1 порядком по C_{60} и суммарным 3 порядком реакции.

Для нахождения активационных параметров циклопропанирования C_{60} по Бингелю хроматографические исследования проводили в интервале температур от комнатной до 65 °C. Изменения скорости при увеличении температур реакционной смеси представлено в табл. 1.

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения Аррениуса позволила определить активационные параметры реакции Бингеля:

Cl–K: $\ln \upsilon = (21{,}9 \pm 1{,}8) - (57{,}2 \pm 5{,}4)/RT$

Br–K: $\ln \upsilon = (25{,}1 \pm 1{,}8) - (66{,}7 \pm 5{,}4)/RT$

Данные показывают, что хлорметилкетон, в качестве циклопропанирующего агента в реакции Бингеля активнее, чем бромметилкетон.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕННО КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

И.С. Бондарчук
Научный руководитель – д.ф-м.н., профессор И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ivanich_91@mail.ru

Кинетическое уравнение входит как один из основных элементов математического описания химических процессов. К примеру, для определения каталитической активности проводится исследование кинетики изучаемой реакции в присутствии катализатора. Одной из целей этих исследований является получение кинетических параметров для дальнейшего моделирования и перехода к практике.

В гетерогенном катализе свойство катализатора ускорять реакцию обычно определяют скоростью ν выхода продукта в единицу времени, отнесенному к единице массы катализатора [1]. Если в реакции участвуют два газообразных вещества с давлениями p_1 и p_2, то скорость процесса может быть описана кинетическим уравнением

$$\nu = k \bullet \frac{p_1^2 \bullet p_2}{(\sqrt{p_1} + b_1 \bullet p_1 + b_2 \bullet p_2)^2}, \qquad (1)$$

где k – константа скорости, b_1 и b_2 – адсорбционные константы.

Задача идентификации состоит в определении параметров k, b_1 и b_2 по экспериментальным данным. Традиционный подход к решению указанной задачи заключается в линеаризации исходного уравнения (1) и анализа зависимостей из полученных для двух пар значений опытных данных графиков при различных значениях аргументов. По отсекаемым на оси ординат отрезкам находятся b_1 и k, а по тангенсу угла наклона прямой определяется b_2 [1].

Предлагаемый в настоящем докладе подход, являющийся развитием работ [2–4], состоит в подборе таких адсорбционных констант b_1 и b_2, при которых разброс вычисленной серии k_i значений эффективных констант скорости реакции

$$k_i = \nu_i \bullet \frac{(\sqrt{p_{1i}} + b_1 \bullet p_{1i} + b_2 \bullet p_{2i})^2}{p_{1i}^2 \bullet p_{2i}} \qquad (2)$$

стремится к минимуму для всех i = 1, …, N экспериментальных значений.

Для реализации предлагаемого алгоритма эффективным и практичным инструментом является надстройка «Поиск решения» (Solver) электронных таблиц MS Excel, которая является составной частью стандартного пакета программного обеспечения MS Office. Решение указанной задачи достигается методом нелинейного обобщенного понижающего градиента путем варьирования адсорбционных констант b_1 и b_2 через минимизацию целевой функции, представляющей собой коэффициент вариации

$$F(b_1, b_2) = \frac{1}{\bar{k}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (k_i - \bar{k})^2 \right]^{0,5} \to \min, \qquad (3)$$

где $\bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} k_i$

В MS Excel коэффициент вариации рассчитывается как отношение статистических функций стандартного отклонения и среднего значения: СТАНДОТКЛОН.Г(<данные>)/СРЗНАЧ(<данные>).

Сравнение традиционного подхода с предлагаемым проводилась на экспериментальных данных по реакции гидрирования толуола на катализаторе Pt/SiO_2, приведенных в [3]. Сопоставление результатов вычислений показало различие расчетных значений k – на 11 %, b_2 и b_1 в среднем на 5–7 % при более точной (в два раза) аппроксимации зависимости для скорости реакции.

Таким образом, предложен новый подход к решению задачи идентификации параметров для гетерогенно-каталитических реакций. Реализация решения осуществляется инструментарием электронных таблиц MS Excel надстройкой «Поиск решения» (Solver), установленным практически на всех персональных компьютерах. На примере идентификации по экспериментальным данным параметров для гетерогенно-каталитических реакций описан алгоритм, а также представлены результаты решения поставленной задачи как оптимизационной, когда минимизируется разброс одного из идентифицируемых искомых параметров. В отличие от

традиционного, предлагаемый подход отличается простотой реализации вычислений и более высокой (на 11%) точностью идентификации константы скорости реакции.

Список литературы

1. *Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике (2-е издание).– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– 246с.*
2. *Бондарчук С.С., Бондарчук И.С., Курзина И.А., Федорова В.А. // Уровневая подготовка специалистов: электронное обучение и открытые образовательные ресурсы: сборник трудов I Всероссийской научно-методической конференции.– Томск: Изд-во ТПУ, 2014.– С.178–180.*
3. *Бондарчук И.С., Федорова В.А. // Перспективы развития фундаментальных наук: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных.– Томск: Изд-во ТПУ, 2014.– С.555–557.*
4. *Бондарчук И.С., Курзина И.А., Бондарчук С.С. // Высшее образование сегодня, 2014.– №9.– С.22–24.*

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

В.А. Вернадская, М.А. Тойкка

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26, vivlika@yandex.ru

Настоящая научная работа посвящена исследованию критических явлений в системах с одновременным фазовым и химическим равновесием. Такие системы позволяют достичь существенного повышения степени конверсии реагентов, снижения энергетических затрат и экологических рисков. Широкое применение знаний о составах критических фаз нашли в химической технологии, особенно в области промышленных методов органического синтеза растворителей. Информация о критических точках необходима для организации промышленных процессов, таких как реакционная ректификация (методы разделения и очистки веществ).

Критические явления – аномалии, наблюдающиеся в фазовых переходах в критических точках [1]. В таких точках физические свойства системы уникальны, меняется также и кинетика химических процессов – скорость гетерогенной реакций в диффузионной области протекания перестает зависеть от состава системы [2]. Экспериментально исследовать критические фазы оказывается затруднительным – известно, что критическая точка является точкой пониженной стабильности [3], флуктуации чрезвычайно чувствительны к возмущениям различной физической природы. В настоящей работе исследование критических явлений проводилось наглядным и простым в использовании методом изотермического титро-

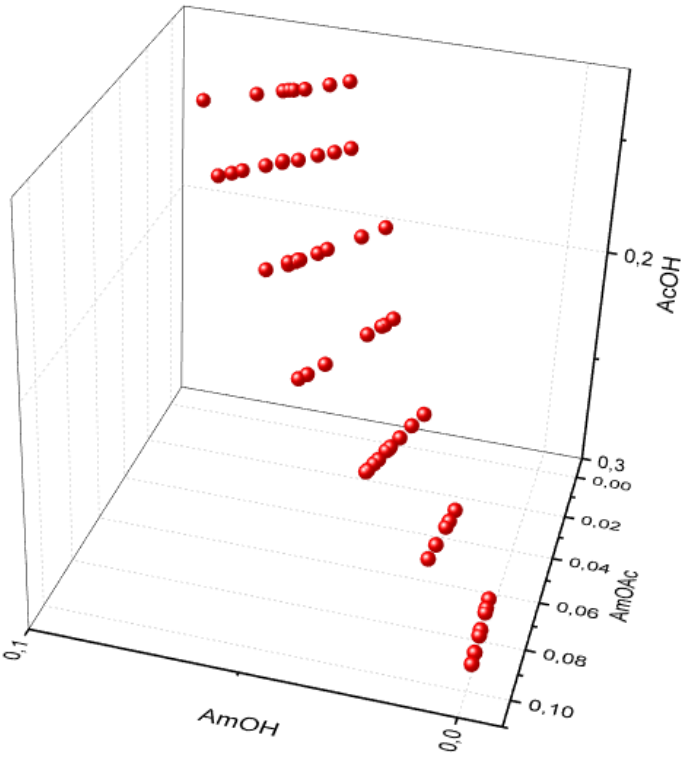


Рис. 1. *Критическая поверхность в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при 303,15 К*

вания, или «cloud point technique». В качестве объекта исследования была выбрана система уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода. Растворы с различным содержанием компонентов термостатировались при 303,15 К и титровались «на помутнение» водой. Такие составы, сохраняющие гетерогенность в течение 2-х минут, фиксировались на концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома посредством расчета мольных долей. За составы, отвечающие критическому состоянию, принимались точки, в которых при проведении эксперимента наблюдалась ярко-голубая опалесценция. По результатам анализа ряда трехкомпонентных и четверных систем удалось проследить ход критической кривой в пространстве (рис. 1).

Для изучения фазового равновесия в данной системе были приготовлены гетерогенные растворы с различной концентрацией компонентов. Виалы с растворами погружались в термостат при 303,15 К. Фазовое равновесие достигалось за 15–30 минут, критерием его достижения считалось сосуществование в растворе двух прозрачных фаз. Каждая фаза неоднократно анализировалась на газовом хроматографе. По результатам обработки хроматограмм были вычислены мольные доли компонентов в каждой фазе. Полученные концентрационные значения наносились на треугольник Гиббса-Розебома. Составы сосуществующих фаз отмечались нодами.

По результатам эксперимента получен ряд фазовых диаграмм, построены концентрационные тетраэдры для анализа системы в пространстве. Оба метода хорошо согласуются друг с другом: ноды, полученные газохроматографическим методом, плавно стягиваются в критическую точку, определенную визуально посредством титрования.

Благодарности: М.А. Тойкка благодарит Российский Научный Фонд за финансовую поддержку (грант 17-73-10290).

Список литературы

1. *Прохоров А.М., Алексеев Д.М., Балдин А.М., Бонч-Бруевич А.М. Физическая энциклопедия.– М.: Большая Российская энциклопедия, 1999.– 703с.*
2. *Фишер М. Природа критического состояния.– М.: Мир, 1968.– 224с.*
3. *Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика.– М.: Мир, 1978.– Т.1.– 405с.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ ИНДАМИНОВОГО КЛАССА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Д.А. Вишенкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Среди многообразия соединений органической химии красители выделяются интенсивным поглощением видимого света. Последнее сообщает им те яркие цвета, которые послужили причиной их широкого использования с давних времен для крашения [1].

Несмотря на разнообразие отраслей знания и техники, занимающихся красителями и использующих их на практике, на сегодняшний день отсутствует глубокая теоретическая трактовка характерных им физико-химическим свойствам и процессам. Вследствие чего, целью настоящего исследования стало изучение свойств красителя, относящегося к группе индаминовых, с помощью электрохимического метода анализа – вольтамперометрии.

Индаминовые красители, в свою очередь, помимо того что применяются для окрашивания, также широко используются в аналитической химии в качестве индикаторов оксидиметрии [2]. Данное свойство обусловлено химическим строением и позволяет изучать настоящий класс красителей методом вольтамперометрии (ввиду наличия электрохимически активных групп). В работе исследовалось электрохимическое поведение одного красителя, относящегося к группе индаминовых – толуиленового синего.

При исследовании электрохимических

свойств толуиленового синего регистрировали вольтамперные кривые с помощью анализатора ТА-Lab (ООО «Томьаналит»), Томск. Анализатор Итан (pH-метр/иономер) применяли для измерения pH.

В ходе работы было исследовано влияние материала рабочего электрода, pH, природы фонового электролита и скорости развертки потенциала на токи электровосстановления и электроокисления красителя. На рисунке 1 представлена циклическая вольтамперная кривая толуиленового синего в зависимости от pH, на которой наблюдается смещение потенциала и изменение интенсивности сигнала красителя при одной и той же концентрации (10 мг/л) в диапазоне pH от 1,89 до 8,36 на индикаторном углеродсодержащем электроде, модифицированном углеродными чернилами.

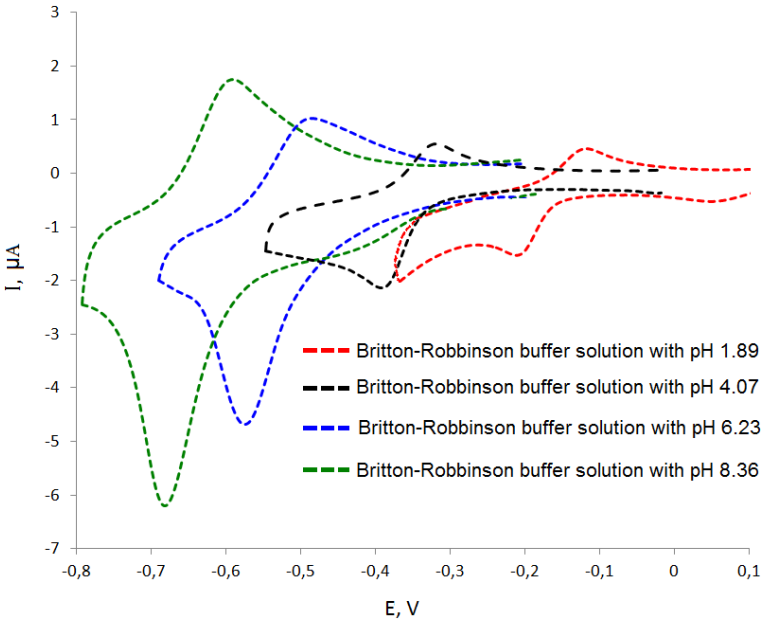


Рис. 1. *Циклическая вольтамперная кривая толуиленового синего (C = 10 мг/л) в буферном растворе Бритона-Роббинсона с pH от 1,89 до 8,36. W = 60мВ/с*

По результатам исследований предложены предположительные редокс процессы, протекающие на индикаторном углеродсодержащем электроде, модифицированном углеродными чернилами с участием толуиленового синего.

Научной новизной настоящего исследования стала возможность применения толуиленового синего в качестве сенсора при определении биологически-активного вещества – гепарина [3].

Работа осуществлялась при финансовой поддержке Гос. задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Список литературы

1. *Теренин А.Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений.– Москва-Ленинград: АН СССР, 1947.– 357с.*
2. *Коган И.М. Химия красителей.– М.: Госхимиздат, 1956.– 696с.*
3. *Vishenkova D.A., Korotkova E.I. Determination of Heparin by Means of Voltammetry // Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications (IMA-2017): book of Abstracts 10-th International Conference. Heraklion: Crete University Press, 2017.– P.115.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЧ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

А.С. Гашевская, А.А. Лилявина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Asg30@tpu.ru

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц меди. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам наночастицы меди обладают широким спектром возможностей практического применения, следовательно, они способны заменить более дорогие благородные металлы.

Широко известны антибактериальные свойства меди, которые усиливаются при переходе к наночастицам и позволяют использовать их для создания материалов и оборудования для

медицины, пищевой промышленности, животноводства, а также получения антибактериальных сред. Наночастиц меди проявляют сильную биологическую активность, в том числе бактерицидное и бактериостатическое действие. На основе наночастиц меди были разработаны и проведены лабораторные испытания препаратов для лечения ожогов и ускоренного заживления ран. Главными преимуществами наночастиц меди, в отличие от наночастиц серебра, являются их небольшая стоимость и быстрая деградация в условиях окружающей среды, что снижает нагрузку на экосистему.

Целью данной работы является получение стабильных наночастиц меди химическим восстановлением ацетата меди гипофосфитом натрия, и исследование электрохимических свойств полученных наночастиц.

Для получения стабильных НЧ меди в качестве стабилизатора использовался 1 %-ный раствор хитозана, растворенный в 0,5 М уксусной кислоте. В качестве восстановителей использовали растворы аскорбиновой кислоты 0,42 М и гипофосфита натрия 1 М. Растворы ацетата меди 0,008 М и хитозана нагревали с обратным холодильником на песчаной бане до 140 °С. Затем растворы восстановителей добавляли по каплям к исходной смеси. Время синтеза составило 4 часа.

В качестве электрохимического метода был выбран метод инверсионной вольтамперометрии. В качестве стандартного вещества применялась медь ГСО 7998-93 (массовая концентрация иона 1 г/дм^3; фон – 0,1 М H_2SO_4).

Необходимым этапом по подбору рабочих условий определения НЧ меди являются этапы подбора потенциала ($E_{нак}$) и времени накопления ($t_{нак}$), что может улучить такие параметры как чувствительность и воспроизводимость электродов. Определение проводилось параллельно на двух видах электродах: амальгамный электрод (АмЭ) и углеродсодержащий электрод (УСЭ), для выбора наиболее подходящего материала подложки для дальнейшей работы.

Подбор потенциала накопления проводился путем записи вольтамперограмм при различных $E_{нак}$ от –0,6 В до –1,4 В. Было замечено, что на УСЭ увеличение тока происходит до значения $E_{нак}$=–1,3, затем ток начинает снижаться, а на АмЭ при переходе от $E_{нак}$ –1,1 В до –1,2 В происходит скачок увеличение тока окисления меди, а дальше ток начинает снижаться. Поэтому для рабочих условий на УСЭ был выбран $E_{нак}$=–1,3, а на АмЭ $E_{нак}$=–1,2.

Дальнейшим этапом было исследование влияния времени накопления на аналитический сигнал при выбранном $E_{нак}$. Было замечено, что на двух видах электродах при увеличении tнак, происходит пропорциональное увеличение тока окисления меди.

Так же при записи вольтамперограмм было замечено, что с увеличение tнак на АмЭ образуются два пика, что характерно для двухстадийного окисления меди. В свою очередь на УСЭ с увеличением tнак воспроизводимость вольтамперограмм значительно уменьшается. Что бы избежать этого и для экономии времени регистрации сигнала было решено не стремится к большому значению времени накопления. Для рабочих условий было выбрано $t_{нак}$=75 с для УСЭ и $t_{нак}$=60 с для АмЭ.

При работе на двух разных подложках электродов стало очевидно, что воспроизводимость сигнала окисления меди на АмЭ лучше чем на УСЭ, а чувствительность АмЭ значительно больше УСЭ.

Основываясь на полученных результатах было решено определять количественное содержание Cu^{2+} в наночастицах меди на АмЭ.

ВОЗМОЖНОСТЬ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anngsa@mail.ru

Поиск новых электродных материалов и модификаторов электродной поверхности в методе вольтамперометрии, расширяют возможности данного метода при определении как неорганических, так и органических веществ, позволяя повысить чувствительность метода. Невзирая на широкий спектр органических модификаторов, применяемых для модификации твердых электродов, наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются соли арилдиазония $ArN_2^+JO^{3-}$ [1], которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода.

Поверхностная модификация путем де-диазонирования солей арилдиазония (электрохимически, фотохимически или химически) была предметом устойчивого интереса в течение последних 25 лет. Впервые применение ароматических солей диазония как реагентов для модификации поверхностей зародилось с работы Delamar [2].

Новизна данной работы обусловлена тем, что разработка новых органо-модифицированных твердых углеродсодержащих электродов, модифицированных йодатными солями арилдиазония химическим способом, позволяет определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах тозилатных солей арилдиазония ($[COOHC_6H_4N_2]OJ_3$, $[CNC_6H_4N_2]OJ_3$, $[C_{16}H_{33}C_6H_4N_2]OJ_3$). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлорид-серебряные электроды. Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 20, 30, 60 мг/дм^3. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимолярная смесь гексацианоферратных солей $Fe(CN)_6^{3-/4}$ 0,25 М (фон 0,5 М KCl).Время выдерживание при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2, 5, 10, 30, 60, 300 секунд.

В ходе исследования (рис. 2), установлено, что токи окисления и восстановления $Fe(CN)_6^{3-/4}$ максимальны для $[COOHC_6H_4N_2]OJ_3$ модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течении 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (ΔI 230 %).

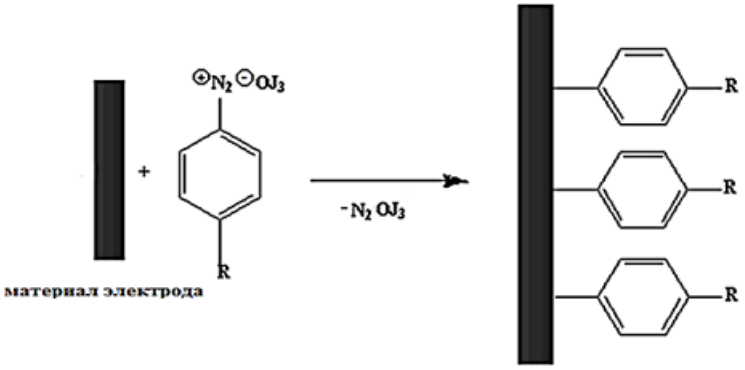


Рис. 1. *Схема модификации поверхности электрода*

Рис. 2. *Модификация стеклографитового электрода $[COOHC_6H_4N_2]OJ_3$ концентрация 10 мг/л*

Список литературы

1. *F.Berger et all // Electrochimica Acta, 2008.– V.53.– P.2852–2861.*
2. *Delamar M., Hitmi R. and other. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // J.Am. Chem Soc., 1992.–V.114.– P.5883–5884.*

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt(IV), Pd(II) И Ag(I) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Е.В. Дуба

Научный руководитель – к.х.н, доцент О.Н. Кононова

Сибирский Федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, eduba@yandex.ru

В настоящее время актуальной проблемой является извлечение ионов платиновых металлов и сопутствующих им ионов из хлоридных растворов с помощью различных сорбентов. Так как эти элементы являются компонентами растворов металлургических предприятий, либо растворов переработки вторичного сырья (отработанных автокатализаторов и катализаторов химического производства) [1], при вскрытии руд и переведении этих элементов в раствор, как один из благородных металлов, им сопутствует серебро. Поэтому изучение процессов ионообменной сорбции исследуемых компонентов в динамическом режиме представляет практический интерес.

Целью данной работы является исследование процессов сорбционного концентрирования ионов платины (IV), палладия (II) и серебра (I) при совместном присутствии из солянокислых растворов на ряде макропористых анионитов. Объектами исследования были выбраны сорбенты марки Purolite (сильно- и слабоосновные, комплексообразующие).

Сорбционное концентрирование проводили из растворов с концентрациями по иону платины и палладия 0,25 ммоль/л и серебра 0,95 ммоль/л соответственно. Концентрации HCl в контактирующих растворах составили 2 и 4 моль/л. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным. Сорбцию и десорбцию проводили в хроматографических колонках диаметром 1,0 см. Раствор пропускали через сорбент с высотой слоя 1,5 см со скоростью 1 мл/мин. Определение содержания благородных металлов в растворах после сорбции осуществляли спектрофотометрическим методом [2, 3].

В данной работе исследована динамика сорбции и десорбции в следующих системах: Pt(IV)–Pd(II), Pt(IV)–Ag(I), Pd(II)–Ag(I). Анализ результатов по сорбционному концентрированию хлоридных комплексов исследуемых компонентов при совместном присутствии в динамических условиях выявил более высокую степень их извлечения (70–100 %) на анионитах Purolite S985, Purolite A500, Purolite A300, Purolite A110, Purogold A193 и Purogold S992. Изменение кислотности контактирующего раствора практически не влияет на сорбцию хлоридных комплексов благородных металлов.

Установлено, что извлечение Pt(IV) в присутствии Pd(II) достигает ~70 %, а извлечение Pd(II) в присутствии Pt(IV) – около 78 %. Хлоридные комплексы Pt(IV) в присутствии Ag(I) извлекаются практически полностью. При совместном присутствии серебра (I) и платины (IV) хлоридные комплексы первого извлекаются на уровне ошибки эксперимента. Нами выявлено, что исследуемые сорбенты более селективны в данных системах к хлоридным комплексам платины. Это дает возможность разделить Pt(IV) и Ag(I) на стадии сорбции. В системе Pd(II)–Ag(I) степень извлечения Pd(II) составляет ~95 %, Ag(I) – практически 100 %. Наибольшей сорбционной способностью ко всем извлекаемым ионам в изучаемых условиях обладают аниониты Purolite S985 (комплексообразующего типа) и A500 (сильноосновный).

Далее было проведено элюирование сорбированных в исследуемых системах хлоридных комплексов благородных металлов. В качестве десорбентов были выбраны 1 М раствор тиомочевины в 2,0 М HCl (для элюирования платины

и палладия) и 1% раствор аммиака (для десорбции серебра). При элюировании после совместной сорбции извлекается сначала серебро (I), а затем совместно платина и палладий. При этом максимальное элюирование ионов из фазы сорбента происходит при пропускании уже первых 10,0 мл элюента. Элюирование хлоридных комплексов платины и палладия происходит на уровне 88–100%. Степень извлечения серебра составляет около 97% .

Таким образом, хлоридные комплексы извлекаемых благородных металлов могут быть успешно выделены и разделены при помощи исследуемых анионитов в данных условиях. Поэтому аниониты Purolite S985 и Purolite A500 могут быть рекомендованы для совместного извлечения хлоридных комплексов платины (IV), палладия (II) и серебра (I) из солянокислых растворов, используемых в технологических схемах по извлечению металлов платиновой группы и серебра из первичных и вторичных источников.

Список литературы

1. *Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы // Сборник обзорных статей.– М.: Едиториал УРСС, 2003.– 592с.*
2. *Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов.– М.: Наука, 1972.– 617с.*
3. *Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра.– М.: Наука, 1975.– 286с.*

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕЛЕНОЦИСТЕИНА

Б.М. Исмагулов, А.Ф. Курманова, И.А. Пустолайкина
Научный руководитель – к.х.н., доцент К.Ж. Кутжанова

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, ismagulov-mc13@mail.ru

Как известно, аминокислоты обладают как кислотными, так и основными свойствами: кислотные свойства придаёт карбоксильная группа, основные – аминогруппа. В отдельной молекуле они взаимно нейтрализуют друг друга, образуя биполярные ионы.

Интересно проследить как данные свойства изменяются в димерных молекулах, изменяя протолитическую способность селеноцистеина, применяя для этого широкий арсенал квантово – химических программ и методик.

Представленная на рисунке 1 модель селеноцистеина демонстрирует геометрические параметры молекулы: межатомные расстояния и валентные углы.

Полная оптимизация геометрии проводилась в валентно-расщепленном базисе 3–21g – одном из наиболее популярных и экономичных базисных наборов, в котором АО электронов внутренней оболочки аппроксимируются тремя гауссовскими функциями орбитали валентной оболочки описываются соответственно двумя (N=2) и одной (P=2) гауссовской функцией.

Интересно было исследовать способность селеноцистеина к комплексообразованию за счет водородных связей (КВС) в димерных молекулах и выявить какие из возможных комплексов являются кинетически наиболее стабильными и возможно наиболее вероятными.

В таблице 1 представлены циклические комплексы за счет водородной связи, образованый при ориентации гидроксогрупп друг относительно друга.

Различие во взаимном расположении двух эдентичных молекул селеноцистеина сильно сказывается на значениях геометрических пара-

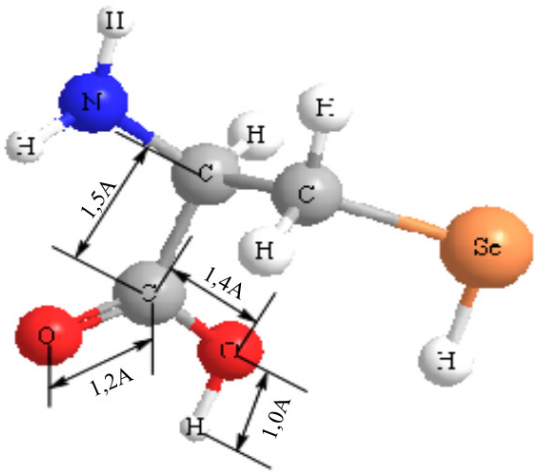
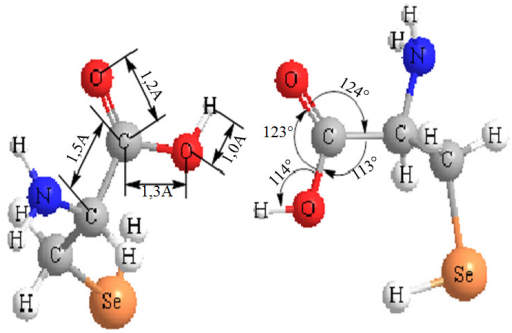
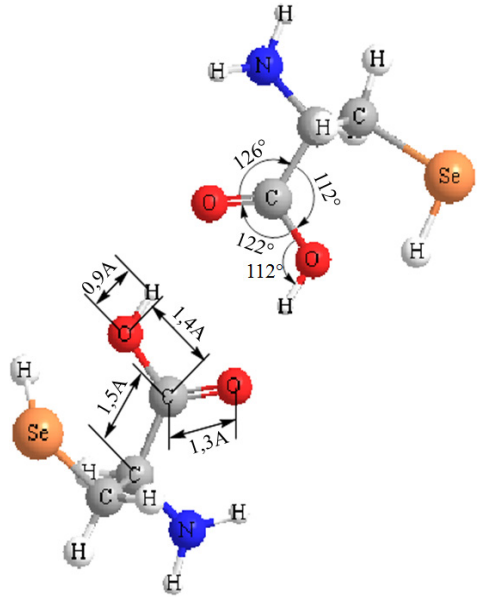


Рис. 1. *Геометрические параметры селеноцистеина*

Таблица 1. Циклические комплексы селеноцистеина за счет водородной связи

Димер	Геометрические параметры	ΔE, a.u	μ, Debay
I		–5417,120	1,9866
II		–5417,116	2,0702

метров рассмотренных комплексов.

Если сравнивать геометрические параметры димеров – то максимальные значения принадлежат струтуре I. Возможно подобная зависимость может указывать на более слабые межатомные взаимодействия внутри молекулы и следовательно к более сильным межмолекулярным взаимодействиям в соотвествующих димерах, вследствии более высокой подвижности водорода.

Кроме того, возрастание значения дипольного момента в данном ряде свидетельствует об увеличении полярности молекул от димера I к димеру II.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РЯДА ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

О.Д. Киреева

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Булычева

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

В настоящее время в пищевой, косметической, фармацевтической отраслях используется огромное количество разнообразных добавок, в том числе антиокислительные. Антиокислители позволяют продлить сроки годности продуктов, улучшить их качество, повысить пищевую ценность продуктов питания и сохранить их товарный вид. Наиболее востребован такой класс добавок при производстве жиросодержащих продуктов – мясных продуктов питания, кремов

и мазей.

Однако известно, что при определенной концентрации антиокислители способны проявлять прооксидантную активность вместо ингибирования процессов окисления [1]. Также ведутся исследования по выявлению токсичности таких добавок, в том числе их канцерогенности. Это, наряду с наличием прописанной нормы содержания в продукции для данных добавок [2], указывает на необходимость аналитического контроля их концентрации. Благодаря зависимости антиокислительной способности системы от концентрации антиокислителей есть возможность контроля концентрации по измерению антиокислительной активности.

Выбор спектрофотометрического метода анализа обусловлен его простотой, экспрессностью, доступностью материалов, а также недостаточной изученностью метрологических характеристик такого анализа в России [3].

Целью работы является количественное определение антиокислительной способности пищевых добавок Е304, Е310, Е319, Е320, Е321 методом спектрофотометрии на модельных растворах и реальных объектах.

Одной из проблем исследования антиокислительной способности веществ является отсутствие единой шкалы измерения и необходимость использования стандартных веществ в качестве точки отсчета. Также усложняет исследования сложность сопоставления и сравнения результатов, полученных разными методами и методиками [3]. Кроме того, довольно сложно оценивать антиокислительную активность в смесях с несколькими антиокислителями.

Наиболее актуальными методами спектрофотометрического исследования антиокислителей сейчас можно назвать методы DPPH, ABTS, FRAP, TAC и некоторые другие.

Метод TAC (Total antioxidant capacity) основан на оценке восстановительного эффекта от индивидуальных веществ по реакции окисления кроцина [4]. Метод DPPH (diphenylpicrylhydrazyl) основан на реакции восстановления вещества DPPH. Метод FRAP (Ferric Reducing/Antioxidant Power) основан на восстановлении комплекса железа. Метод ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)) основан на использовании системы ABTS-H_2O_2-пероксидаза.

Интерес представляет метод, предложенный в [5] и предлагающий использовать фосфатный буфер, гексацианоферрат калия (III) и хлорид железа (III). Данный метод был применен первым для оценки антиокислительной активности модельных растворов антиоксидантов. После соответствующей пробоподготовки, растворы исследуемых веществ помещались в спектрофотометр и производилась регистрация спектров поглощения в диапазоне от 600 до 800 нм. Максимум поглощения растворов соответствовал 700 нм, что согласуется с литературными данными. По результатам исследования была выявлена зависимость между концентрацией антиоксиданта и его антиокислительной способности.

Дальнейшая работа предполагает исследование применимости методик определения антиокислительной способности, предложенных для реальных систем (экстрактов растений), для модельных растворов и наоборот.

Список литературы

1. *Зиятдинова Г.К., Оськина К.С., Зиганшина Э.Р., Будников Г.К. // Ученые записки Казанского Университета. Естественные науки, 2014.– Т.165.– №2.– С.51–61.*
2. *Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологическихвспомогательных средств.*
3. *Наумова Н.Л. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: пищевые и биотехнологии, 2014.– Т.2.– №1.– С.5–8.*
4. *Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. // Химия растительного сырья, 2004.– №3.– С.63–75.*
5. *G.K. Jayaprakasha, Basavaraj Girennavar, Bhimanagouda S. Patil // Bioresource Technology, 2008.– №99.– P.4484–4494.*

ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ

А.Г. Киселёва, А.А. Кузнецова, Д.С. Сальников, С.В. Макаров

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7, anastasia-0126@yandex.ru

Диоксид тиомочевины $(NH_2)_2CSO_2$ (ДОТМ) применяется в различных областях химии и химической технологии благодаря сильным восстановительным свойствам, которые он проявляет в щелочных водных растворах [1]. Восстановительная активность ДОТМ обусловлена образованием в его щелочных растворах сульфоксилата SO_2H^-. Однако низкая растворимость ДОТМ в воде (около 2,5 г в 100 г воды при комнатной температуре) ограничивает возможности его использования. Одним из путей решения данной проблемы является получение производных ДОТМ, в частности, с азотсодержащими соединениями. Так, известно, что продукты реакции ДОТМ с алифатическими аминокислотами имеют значительно более высокую растворимость в воде, чем диоксид тиомочевины [2]. В настоящей работе изучено влияние добавок аминоспиртов – моноэтаноламина (МЭА) и пропаноламина (3-амино-1-пропанола, АП) на растворимость, стабильность и восстановительную активность диоксида тиомочевины.

Стабильность ДОТМ в присутствии аминоспиртов и без них исследовалась в диапазоне pH 4,5–12 при температуре 25 °C. Кинетические эксперименты выполнялись в анаэробных условиях на спектрофотометре Cary 50. Скорость процесса разложения ДОТМ в присутствии и в отсутствие аминоспиртов определяли по изменению оптической плотности при длине волны 269 нм, отвечающей максимуму их поглощения. Влияние аминоспиртов на восстановительную активность ДОТМ изучали на примере реакции с азокрасителем кислотным оранжевым (Orange II) по изменению оптической плотности при длине волны 484 нм, соответствующей максимуму поглощения азокрасителя (предварительно установлено, что Orange II не вступает в реакцию с аминоспиртами).

Установлено, что после смешения водных растворов ДОТМ с МЭА или АП наблюдается выделение иона аммония. Следовательно, как было установлено ранее в случае аминокислот [2], при взаимодействии ДОТМ с аминоспиртами происходит замещение атома водорода группы NH_2 ДОТМ на остаток аминоспирта, например, в случае МЭА согласно уравнению реакции:

$$(NH_2)_2CSO_2 + NH_2CH_2CH_2OH + H^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow O_2SCNH_2NHCH_2CH_2OH + NH_4^+$$

При смешении слабокислых растворов тиомочевины и МЭА образования иона аммония не наблюдалось, т.е. реакция, аналогичная указанной выше, не протекала. Следовательно, можно полагать, что присутствие в молекуле ДОТМ двух атомов кислорода активирует связи N–H и облегчает замещение атома водорода.

Установлено, что растворимость продуктов реакции ДОТМ с аминоспиртами значительно выше, чем в воде. Так, растворимость моноэтаноламинового производного ДОТМ при 25 °C равна 250 г/л.

Показано, что введение добавок аминоспиртов в водный раствор ДОТМ существенно увеличивает его восстановительную активность в щелочных средах, однако стабильность аминоспиртовых производных ДОТМ в этих средах существенно ниже, чем диоксида тиомочевины. Наоборот, при pH около 9 введение добавок аминоспиртов приводит к повышению стабильности восстановителя и снижению скорости его реакции с красителем. Это объясняется изменением механизма этой реакции при изменении pH и различием кислотно-основных свойств ДОТМ и продуктов его взаимодействия с аминоспиртами. В нейтральных и слабощелочных средах в реакцию с красителем вступают либо ДОТМ, либо продукты его взаимодействия с аминоспиртами, являющиеся значительно более слабыми восстановителями, чем сульфоксилат, реагирующий с красителем в сильнощелочных средах. Однако смена механизмов происходит в случае разных восстановителей в различном интервале pH; этим объясняется более высокая стабильность аминоспиртовых производных ДОТМ и меньшая скорость их реакции с красителем при pH около 9 (установлено, что pK аминоспиртовых производных ДОТМ выше, чем диоксида тиомочевины; $pK_{ДОТМ} = 9{,}5 \pm 0{,}2$ [1]).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16-03-00162).

Список литературы

1. *Makarov S.V., Horváth A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides. Chemistry and Application. Singapore: World Scientific, 2016.– 219p.*
2. *Nitoh H., Ohura O., Suzuki M. // European Patent, 1992.– EP 0 488 749 A1.*
3. *Makarov S.V., Makarova A.S., Silaghi-Dumitrescu R. Sulfoxylic and thiosulfurous acids and their dialkoxy derivatives, in Patai's Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Peroxides, 2014.– Vol.3.– Part 1.– P.265–305.*

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ ПОНСО 4R С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМИНИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Т.С. Кондратьева
Научный руководитель – к.х.н., доцент, научный сотрудник С.Л. Дидух

Сибирский Федеральный университет
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, Tatiana_kon_s@mail.ru

Производство современных пищевых продуктов невозможно без использования различных пищевых добавок. К одним из наиболее распространенных добавок можно отнести пищевые синтетические красители. Их содержание в продуктах строго нормировано и требует постоянного контроля [1]. Наиболее распространенными среди разрешенных синтетических анионных пищевых красителей являются азокрасители, к которым относится понсо 4R (Е124). Он широко используется в кондитерской промышленности, в производстве напитков, мороженого, пудингов, десертов, фруктовых консервов [2], но в России добавка Е124 запрещена для окрашивания лекарственных препаратов.

Сорбционное извлечение является одним из основных методов выделения красителей из сложных матриц. Этот метод обладает несколькими преимуществами по сравнению с другими, а именно: высокие коэффициенты концентрирования, хорошая селективность разделения, простота процедуры [3].

Целью данной работы являлось изучение сорбционных свойств оксида алюминия, модифицированного полигексаметиленгуанидином, по отношению к красителю понсо 4R и разработка сорбционно-фотометрической методики его определения.

В качестве матрицы сорбента выбран Al_2O_3 фирмы Merk (размер частиц 0,063–0,200 мм; диаметр пор 15 нм). Извлечение красителя понсо 4R на Al_2O_3 затруднено из-за отталкивания отрицательно заряженной поверхности сорбента и отрицательно заряженных сульфогрупп красителя. Поэтому на поверхности Al_2O_3 необходимо создание промежуточного слоя, создающего положительный заряд. В качестве такого модификатора нами выбран полиамин – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) коммерческого препарата Биопаг (Институт эколого-технологических проблем, Москва) с чистотой более 95%. В работе был использован краситель понсо 4R с чистотой >75% фирмы Sigma-Aldrich.

Предложенный сорбент (Al_2O_3–ПГМГ) извлекает краситель понсо 4R в широком диапазоне pH 1,0–8,0. Максимальная степень извлечения (90%) достигается при pH 1,0–2,0 и pH 4,0–6,0. В процессе сорбции поверхность сорбента окрашивается в красный цвет. Спектры диффузного отражения, сорбированного на поверхности понсо 4R имеют выраженный максимум при $\lambda = 510$ нм и идентичны спектрам поглощения данного красителя в растворе (рисунок 1). Максимальная интенсивность окраски сорбента в процессе сорбции красителя достигается при pH 1,0–2,0 при времени контакта фаз 10 мин. Сорбционная емкость Al_2O_3–ПГМГ при pH = 1,0 по отношению к понсо 4R составляет 85 мкмоль/г.

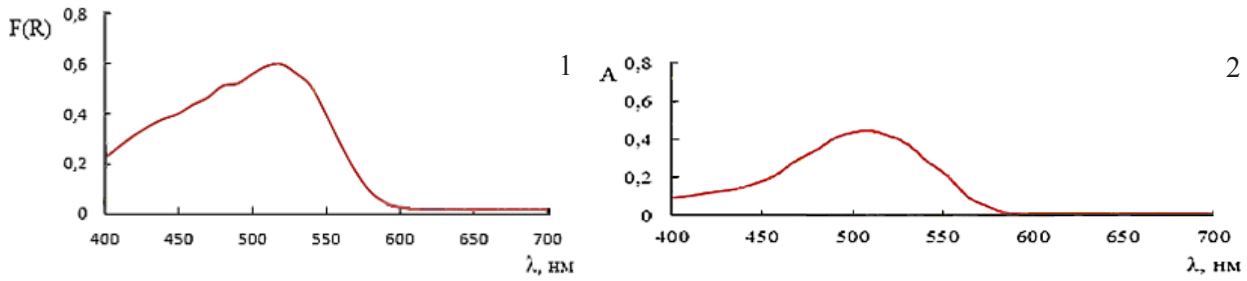


Рис. 1. *Спектры диффузного отражения понсо 4R на поверхности сорбента (1) и его молекулярные спектры поглощения в водном растворе (2)*

$C_{красит}$ = 0,01 г/л, $m_{сорб}$ = 0,1 г,
$V_{р\text{-}ра}$ = 10 мл, pH = 1,0

С увеличением концентрации красителя на поверхности Al_2O_3–ПГМГ пропорционально увеличивается и интенсивность окраски сорбента. Это положено в основу разработки сорбционно-фотометрической методики определения понсо 4R с использованием Al_2O_3–ПГМГ в варианте спектроскопии диффузного отражения. Линейность градуировочного графика сохраняется до 80 мкг понсо 4R на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,7 мкг/0,1 г.

Сорбционно-фотометрическому определению понсо 4R при pH = 1,0 не мешают такие пищевые добавки, как аскорбиновая, лимонная, бензойная, сорбиновая кислоты и глюкоза.

Разработанная методика апробирована при определении красителя понсо 4R в желе кондитерском со вкусом земляники. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Список литературы

1. *СанПин 2.3.2.1078-01 Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.– М.: Минздрав России, 2001.– 180с.*
2. *Бессонов В.В. // Вопросы питания, 2010.– Т.76.– №1.– С.59–65.*
3. *Рамазанова Г.Р. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 2013.– Т.54.– №4.– С.196–202.*

СОРБЦИОННО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОТРОПОМ 2Б

Н.С. Кузьмин, О.В. Буйко, С.И. Метелица
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

Сибирский Федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, judpr.mot.irma@yandex.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в качестве материалов для постоянных магнитов, лазеров, керамики. В последнее время возрос интерес к углеродсодержащим материалам (лигниты и продукты их переработки) как к возможным источникам получения РЗЭ. Поскольку лигниты представляют собой достаточно сложные объекты для анализа, то прямое определение лантаноидов затруднительно. В связи с чем, перспективным является создание и разработка новых комбинированных методик определения лантаноидов, основанных на их предварительном сорбционном концентрировании и последующем масс-спектрометрическом с ИСП определении. В качестве сорбционных материалов предложено использовать кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и хромотропом 2Б (Х2Б).

Кремнеземы являются прекрасной основой для создания сорбционных материалов, обладая рядом преимуществ, такими как: химическая

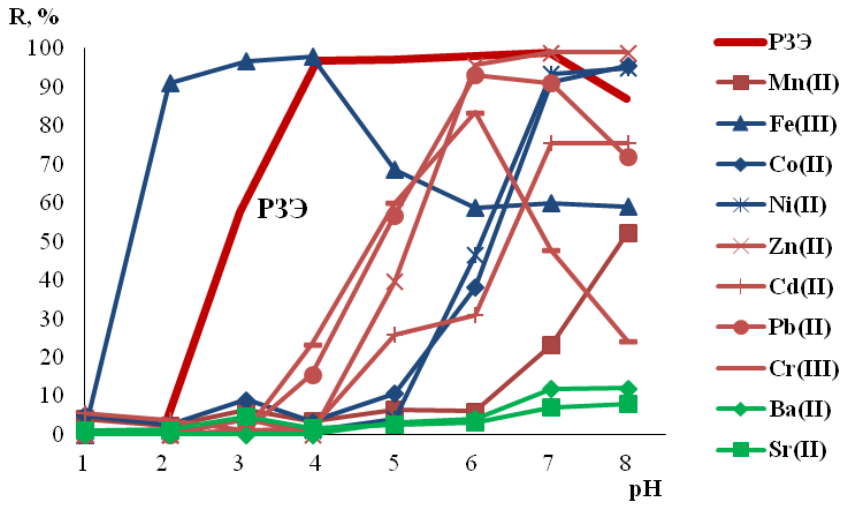


Рис. 1. *Влияние pH раствора на степень извлечения ионов РЗЭ, цветных и щелочноземельных металлов кремнеземом, модифицированным хромотропом 2Б*

C_{Me} = 100 мкг/л; m_c = 0,1 г; $V_{р\text{-}ра}$ = 10 мл; m_c = 0,1 г; t = 10 мин.

и термическая устойчивость, ненабухемость в различных растворителях, возможность варьирования структурных характеристик, наличие гидроксильных групп на поверхности. Благодаря ОН-группам на поверхности кремнеземов, можно закреплять различные полимеры за счет нековалентного взаимодействия. В качестве внешнего слоя использован хромотроп 2Б, поскольку данный реагент образует прочные, интенсивно окрашенные комплексы с ионами лантаноидов в растворе.

Сорбцию лантаноидов предложенным сорбентом из растворов после разложения лигнитов и золы исследовали в статическом и динамическом режимах. Время установления сорбционного равновесия для всех исследуемых ионов лантаноидов не превышает 10 мин. Максимальная степень извлечения ионов РЗЭ кремнеземом, модифицированным ПГМГ и хромотропом 2Б, находится при pH 4–7. Образование окрашенных комплексов ионов лантаноидов с хромотропом 2Б в растворе происходит в аналогичных условиях, что подтверждает сохранение комплексообразующих свойств реагента на поверхности модифицированного кремнезема при нековалентной иммобилизации.

Исследовали влияние ионов Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), Ba(II), Sr(II) на сорбционное концентрирование лантаноидов. Исследуемые ионы цветных металлов количественно извлекаются кремнеземом, модифицированным хромотропом 2Б при pH > 6. Что позволяет проводить эффективное отделение лантаноидов при их сорбции при pH 4 от сопутствующих ионов цветных металлов (рис. 1). Для устранения влияния ионов Fe(III) его восстанавливали гидраксиламином до Fe(II), которое извлекается кремнеземом, модифицированным хромотропом 2Б, аналогично ионам Cu(II) и Ni(II).

Сорбционная емкость сорбента по La(III) составляет ~0,02 ммоль/г.

Оптимальная скорость пропускания раствора через колонку, заполненную кремнеземом, модифицированным хромотропом 2Б, при концентрировании в динамическом режиме составляет 2 мл/мин при pH 5.

Лантаноиды количественно десорбируются с сорбента 1–2 М растворами HCl или HNO_3 и скорости пропускания раствора элюента 1 мл/мин.

С использованием кремнезема, последовательного модифицированного ПГМГ и хромотропом 2Б, разработана комбинированная методика сорбционно-масс-спектрометрического с ИСП определения лантаноидов в лигнитах и золе после их сжигания. Правильность полученных результатов подтверждена независимым атомно-эмиссионнным с ИСП методом определения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00105.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.А. Куколева, В.А. Попова
Научный руководитель – д.х.н, профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kukoleva-anya@mail.ru

В настоящее время ведутся активные исследования по применению этилнитрита в медицине, например, при лечении стойкой легочной гипертензии для обеспечения биоактивности оксида азота [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость его количественного определения. Однако в литературе отсутствуют какие-либо данные по количественному определению этилнитрита.

Целью данной работы на данном этапе является исследование влияния модификатора на аналитический сигнал этилнитрита.

Исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия).

В качестве рабочих электродов использовали: стеклоуглеродный электрод (СУЭ), графитовый и углеродсодержащий с обновляемой поверхностью. Электродами сравнения и вспомогательными электродами выступали хлорид-серебряные электроды (ХСЭ).

Съемку вольтамперограмм проводили при помощи постоянно-токовой анодной вольтамперометрии в фосфатном буфере с pH 6,86 (KH_2PO_4, Na_2HPO_4).

По результатам исследования был получен аналитический сигнал на СУЭ и графитовом электроде при Еп = 0,999 В и Еп = 1,260 В соответственно. На углеродсодержащем электроде сигнала не наблюдалось.

Далее проводили модификацию поверхности электродов углеродными чернилами. Модификатор готовили по следующей методике: 0,045 г микрокристаллического графита, 0,005 г полистирола переносили в пробирку фирмы Эппендорф, добавляли 0,25 см^3 C_2H_5Cl и интенсивно перемешивали с помощью шейкера Elmy SkyLine в течение 3 минут для создания однородной суспензии. Полученную суспензию наносили на поверхность рабочего электрода, затем электрод высушивали на воздухе минуту [3].

После модифицирования электродов был получен более выраженный сигнал на всех электродах, чувствительность определения увеличилась (рис. 1). Аналитический сигнал электроокисления этилнитрита на СУЭ, графитовом и углеродсодержащем электродах был получен при Еп = 1,121 В, Еп = 1,047 В и Еп = 1,127 В соответственно.

Таким образом, для улучшения чувствительности определения этилнитрита углеродные чернила можно использовать на всех типах электродах, однако, наиболее подходящим оказался СУЭ.

Полученные данные будут использованы в дальнейших исследованиях, в том числе при разработке методики определения этилнитрита в биологических объектах.

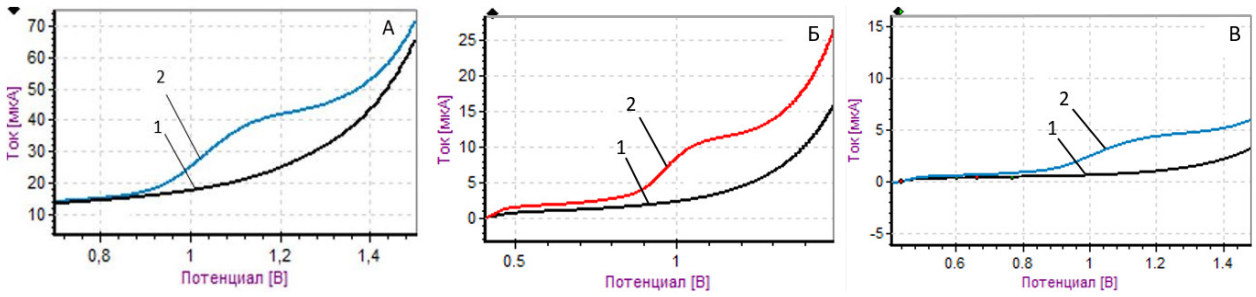


Рис. 1. *Вольтамперограмма окисления $C_2H_5NO_2$ в фосфатном буферном растворе (pH 6,86) на СУЭ (А), на графитовом электроде (Б), на углеродсодержащем электроде с обновляемой поверхностью (В)* (1 – фоновая линия, 2 – $C_2H_5NO_2$ (C = 6,9 • 10^{-4} М)).

Список литературы

1. *Moya M.P., Gow A.J., Cailiff R.M., Goldberg R.N., Stamler J.S. Inhaled ethyl nitrite gas for persistent pulmonary hypertension of the newborn // Lancet., 2002.– №360.– P.141–143.*
2. *Auten R.L., Mason S.N., Whorton M.H., et al. Inhaled ethyl nitrite prevents hyperoxia-impaired postnatal alveolar development in newborn rats // Am J Respir Crit Care Med., 2007.– №176.– P.291–299.*
3. *Липских О.И. Вольтамперометрическое определение синтетических красителей в пищевых продуктах на углеродсодержащем модифицированном электроде: Дисс. … канд. хим. наук.– Томск: НИ ТПУ, 2017.– 137с.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗИНА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ-УФ

О.Н. Курихина[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко[1]
научный консультант – А.В. Пустовойтов[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kurikhina.o@gmail.com

[2]ООО «Сибтест»
634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина 43а

Один из функциональных классов пищевых добавок – консерванты, которые применяются для предупреждения порчи бактериями и грибами пищевых продуктов и увеличения их срока хранения. К этому классу пищевых добавок относится низин (Е234). Низин известный бактериоцин, который является полициклическим антибактериальным пептидом и относится к группе I лантибиотиков. Низин продуцируется штаммами молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis subsp. Lactis* и активен в отношении грамположительных бактерий и спор [1].

Консервант низин (Е234) допущен органами здравоохранения для использования в пищевой промышленности более чем в 50 странах мира, включая Россию, Европейский Союз, США и Китай [2]. Однако механизм действия низина на молекулярном уровне полностью не изучен [1] и его применение в продуктах питания регламентируется нормативными документами. Максимальное содержание консерванта низина в различных продуктах составляет 3–12,5 мг/кг [3]. Поскольку остаточные количества консервантов в пищевых продуктах в основном имеют низкие значения ПДК, то методы их определения должны быть селективными, экспрессными и высокочувствительными. Этому требованию отвечают хроматографические методы в частности метод ВЭЖХ.

Целью данной работы является разработка методики определения консерванта низина методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием (ОФ ВЭЖХ-УФ) для анализа продуктов питания.

Исследования проводили на жидкостном хроматографе «Милихром А-02» (ЗАО ИХ «ЭкоНова», г. Новосибирск). Для хроматографирова-

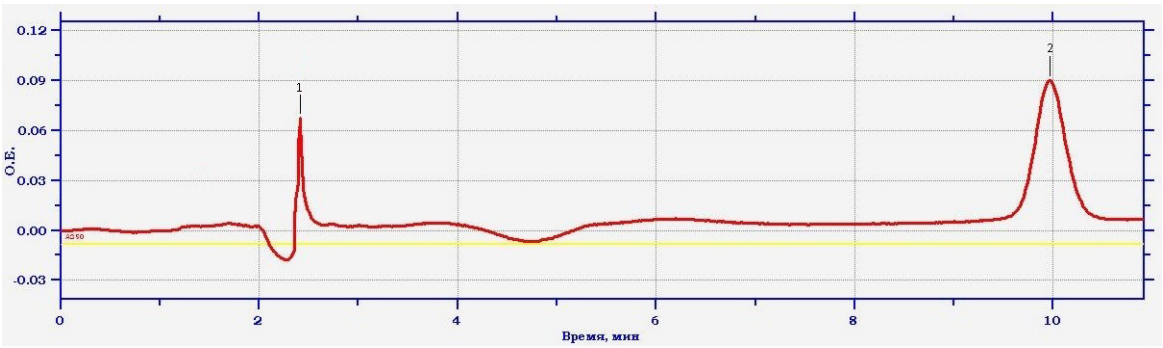


Рис. 1. *Хроматограмма стандартного раствора низина 0,05 мг/мл: 1 – системный пик; 2 – низин*

ния использовали колонку ProntoSil-120-5-C18 AQ (размером 2,0×75 мм, 5,0 мкм).

Экспериментальным путем были подобраны рабочие условия определения низина методом ОФ ВЭЖХ-УФ: определена длина волны детектирования, состав подвижной фазы и способ элюирования. В качестве подвижной фазы использовали 0,1 % раствор уксусной кислоты и ацетонитрил. Хроматографирование проводили в изократическом режиме: по программе 20 % об. ацетонитрила в течение 15 минут, расход элюента 100 мкл/мин, температура термостата колонки 35 °С. Аналитическая длина волны УФ-детектора 250 нм.

На рисунке 1 приведена хроматограмма стандартного раствора низина 0,05 мг/мл в подобранных рабочий условиях. Данные условия можно рекомендовать для определения низина в продуктах питания с низким содержанием определяемого компонента.

Список литературы

1. *Демина Т.Ю. Проблемы использования низина в качестве пищевой добавки // Вопросы питания, 2016.– Т.85.– №S2.– С.188.*
2. *Reunanen J. Lantibiotic nisin and its detection methods, 2007.*
3. *Гигиенические требования по применению пищевых добавок: СанПиН 2.3.2.1293-03 от 18.04.2003 г.*

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ИОНЫ ТЕТРАКИСТРИФТОРФОСФИН ГИДРИДА ИРИДИЯ В МАСС-СПЕКТРАХ

Д.И. Кушнарев, Д.Г. Арефьев, С.А. Васин, Д.В. Тимофеев

АО «ПО Электрохимический завод»
Россия, E-mail: psi@esp.ru

Масс-спектрометрия метастабильных ионов достаточно хорошо изучена и используется в химии для установления и контроля реакций фрагментации. Пики метастабильных ионов существенно шире пиков реальных ионов и, как правило, несимметричны. Они ухудшают разрешение в спектре и являются основной причиной фонового ионного тока в широком диапазоне массовых чисел.

Тетракистрифторфосфин гидрид иридия $Ir(PF_3)_4H$ обладает хорошо развитым спектром ионных групп, что предполагает наличие метастабильных переходов с образованием метастабильных ионов. Исследования проводились на статическом магнитном масс-спектрометре секторного типа МИ-1201. Относительные интенсивности ионных групп в $Ir(PF_3)_4H$ представлены в таблице 1.

Схема распада с образованием «кажущихся» масс (m*) была выбрана с отрывом одного радикала трифторфосфина PF_3^0.

$Ir(PF_3)_4H^+ \rightarrow Ir(PF_3)_3H^+ + PF_3^0$ m* = 382,2

$Ir(PF_3)_3H^+ \rightarrow Ir(PF_3)_2H^+ + PF_3^0$ m* = 296,9

$Ir(PF_3)_2H^+ \rightarrow Ir(PF_3)H^+ + PF_3^0$ m* = 212,9

$Ir(PF_3)H^+ \rightarrow IrH^+ + PF_3^0$ m* = 131,7

Переходов по типу: $Ir(PF_3)H^+ \rightarrow Ir(PF_2)H^+ + F^0$, сопровождающихся отрывом одного фтора внутри радикала PF_3^+ не зафиксировано. Таким образом, при ионизации электронным ударом в соединении $Ir(PF_3)_4H$ фрагментация ионов идет по основной схеме – с отрывом радикала PF_3. Ионы типа $Ir(PF_2)H^+$, $Ir(PF)H^+$, $IrPH^+$, IrF^+ и IrH^+ составляют незначительную часть от основной доли ионов. Развитый спектр метастабильных ионов в соединении $Ir(PF_3)_4H$ говорит о значительном времени жизни «дочерних» ионов. Помимо основной причины, связанной с перераспределением внутренней энергии при ионизации молекулярного иона в источнике ионов, свое влияние на степень фрагментации оказывает высокая молекулярная масса иона $Ir(PF_3)_4H^+$, и связанное с ней значительное время дрейфа ионов в камере масс-спектрометра. По-

Таблица 1. Относительные интенсивности ионных групп масс-спектра $Ir(PF_3)_4H$

Ионная группа	$Ir(PF_3)_4H^+$	$Ir(PF_3)_3H^+$	$Ir(PF_3)_2H^+$	$Ir(PF_3)H^+$	Ir^+
Относительная интенсивность у.е.	200	900	900	1000	200

лученные в результате значения «кажущихся» масс метастабильных ионов позволяют правильно интерпретировать фоновые значения аналитических пиков в масс-спектрах газов и повышать точность расчетов как изотопного, так и примесного составов.

Наряду с определением величины метастабильных ионов и вероятностью протекания той или иной схемы распада (фрагментации), проведена оценка времени жизни данных ионов, которое составило $2{,}90 \cdot 10^{-5}$ с.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА

Х.Т.А. Ле
Научный руководитель – к.х.н., ассистент К.Н. Фам
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, famkn@tpu.ru

Соединения селена входят в число незаменимых микроэлементов, бесконтрольное поступление которых в организм человека из воды и пищевых продуктов может послужить причиной возникновения тяжелых заболеваний. Среди многочисленных методов определения Se широко распространены электрохимические (в том числе вольтамперометрия). В аналитической практике для вольтамперометрического определения селенит-ионов в последнее время широко применяются модифицированные электроды. Нами ранее показано, что наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются арендиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$, которые стабильны, хорошо растворимы в воде и во многих органических растворителях. Для повышения чувствительности при определении селена необходимо изучения состава заместителей арендиазоний тозилатов. Поэтому, целью данной работы является исследование влияния состава заместителей органического модификатора на вольтамперометрическое поведение селена.

Нами изучено вольтамперометрическое поведение селенит-ионов на фоне HCl 0,6 М на графитовых электродах, модифицированные солями арендиазония . В качестве модификаторов были использованы арендиазоний тозилаты $ArN_2^+OTs^-$ с различными заместителями (где Ar = p–CNC_6H_4; p–$HOOCC_6H_4$; p–$NO_2C_6H_4$ и т.д.).

Как видно из рисунка 1, наиболее чувствительный аналитический сигнал селенит-ионов наблюдается на модифицированном электроде с заместителем –COOH радикалом. С другими заместителями чувствительность относительно ГЭ значительно меньше. На рис. 2 представлена вольтамперограмма селенит-ионов на МГЭ

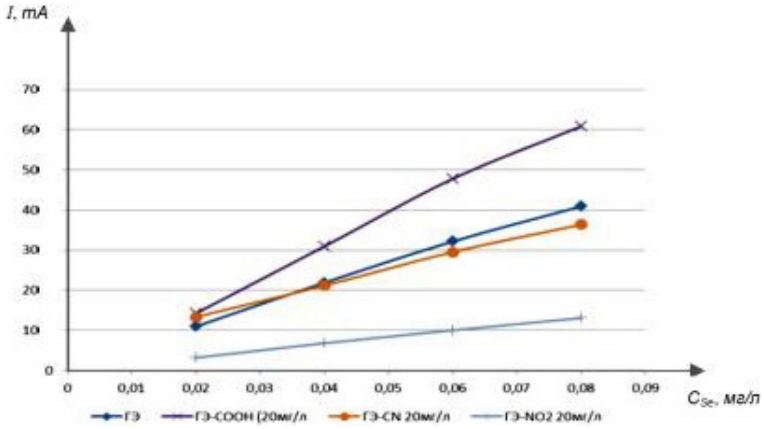


Рис. 1. *Градуировочная зависимость селенит-ионов на электродах, модифицированные различными солями арендиазония*
Условия: Фон – HCl 0,6 М + Cu^{2+} 100 мг/л + Hg^{2+} 100мг/л + газ N_2

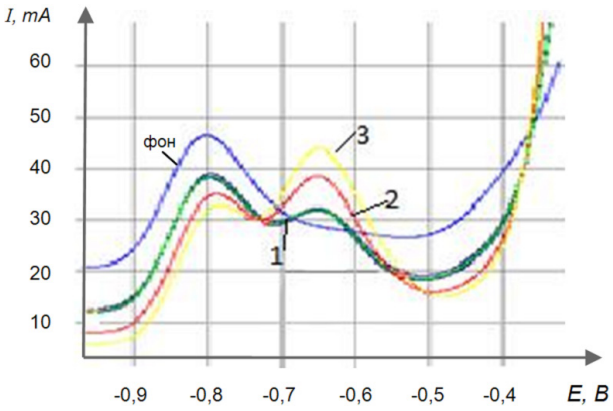


Рис. 2. *Вольтамперограмма селенит-ионов*
Условия: Фон HCl 0,6 М + Cu^{2+} 100мг/л + Hg^{2+} 100мг/л; 1 – ГЭ, 2 – МГЭ–COOH без газ N_2, 3 – МГЭ–COOH + газ N_2

Таблица 1.

Условия получения модифицированного электрода	Концентрация диазониевой соли, мг/дм^3			
Ток пика селена, мА	5	10	20	60
C (Se^{4+}) = 0,08 мг/дм^3	64,4±6,7	80,4±7,4	60,8± 5,8	8,36±0,63

–COOH при C = 0,02 мг/дм^3. На вольтамперограмме (рис. 2) показана возможность определения селена на модифицированных электродах в присутствии (кривая 2) и отсутствии (кривая 3) кислорода. Проведено исследование по влиянию содержания модификатора на поверхности графитового электрода. Результаты представлены в таблице.

Установлено, что максимальной чувствительностью при определении Se (IV) обладают углеродсодержащие электроды, модифицированные $RC_6H_4N_2$+TsO– с карбоксигруппой в качестве заместителя. Показана возможность определения селена в присутствии кислорода и подобраны условия на электродах, модифицированных арендиазоний тозилатом с заместителем –COOH, что позволяет увеличить чувствительность и повторяемость определения селена.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СПОСОБ СКРИНИНГОВОГО КОНТРОЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.М. Ледовская
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Романенко

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

Территория Западной Сибири обладает высоким водным потенциалом, который представлен множеством полноводных и малых рек, большим количеством озер, обширными болотными массивами. Однако, состояние поверхностных вод в настоящее время в результате резко возросшей антропогенной нагрузки ухудшается, особенно это касается состояния малых рек. Наиболее распространенными в поверхностных водах загрязняющими веществами являются нефтепродукты. Среди причин загрязнения природных вод особо стоит отметить попадание нефти и нефтепродуктов в них при авариях на переходах нефтепроводов через водные преграды. На нефтепроводах ежегодно отмечаются десятки тысяч случаев прорывов, «свищей», что приводит как к значительным потерям углеводородного сырья, так и негативному воздействию на окружающую среду. Используемые на сегодняшний день системы обнаружения утечек на нефтепроводах не позволяют производить их раннее обнаружение при незначительном повреждении образовавшемся на начальном этапе развития аварии. В таком состоянии поврежденный участок нефтепровода может находиться длительный период времени, вплоть до возникновения крупномасштабного прорыва. За это время может быть нанесен значительный ущерб флоре и фауне водоема.

Для предупреждения и оперативного выявления возникновения утечек на нефтепроводах в местах подводных переходов предлагается использовать скрининговый контроль. Скрининговый метод направлен на быстрое обнаружение возникновения источника загрязнения, в его основе – мониторинг случаев превышения нормативного (фонового) значения определяемого параметра объекта окружающей среды.

Цель настоящей работы состоит в разработке методики скринингового контроля загрязнений нефтью и нефтепродуктами водных сред методом флуориметрии.

Имеющийся опыт применения скринингового подхода для выявления нефтезагрязнений в водных объектах показал, что скрининг имеет высокий потенциал для обнаружения утечек нефти и нефтепродуктов в местах подводных переходов нефтепроводов. С этой целью выявлены наиболее значимые скрининговые критерии, подобранные с учетом оценки воздействия нефтегазового комплекса на поверхностные водные ресурсы региона. В качестве скрининговых критериев предложено использовать прямые (содержание нефтепродуктов по отклику флуоресценции) и косвенные показатели (по удельной электропроводности) одновременно.

В работе были исследованы модельные дисперсные системы «нефть-вода», для которых были использованы 5 образцов нефти Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (от легкой до тяжелой) и реальные образцы воды (р. Томь, р. Ушайка). Исследование флуоресцентного отклика растворов проводилось с помощью Флюорат-02-Панорама. Было определено, что для уверенной идентификации нефтезагрязнения достаточно флюоресцентного отклика присутствующей ароматической фракции. Наиболее интенсивный отклик аналитического сигнала (в диапазоне 360–460 нм) наблюдается при длине волн возбуждения 260–280 нм. Разработанная лабораторная измерительная ячейка для проведения скринингового контроля флуориметрическим методом дает отклик при концентрации нефтепродуктов в воде на порядок ниже ПДК (рыбохозяйственный норматив 0,005 мг/куб.дм). Гуминовые вещества и углеводороды природного происхождения, также имеющие флюоресцентный сигнал в этом диапазоне длины волн возбуждения, не мешают определению основного сигнала. Этому способствует используемая схема реализации скринингового контроля в местах подводного перехода нефтепроводов, которая учитывает как фоновый флуоресцентный отклик присутствующих в водоеме органических и биологических веществ, так и состав содержимого нефтепровода.

Таким образом, обнаружение загрязнения нефтью и нефтепродуктами водного объекта будет осуществлено посредством выявления превышения нормативного (или фонового) уровня их содержания с помощью скрининга, что позволит обнаружить утечку на раннем этапе ее возникновения. Это позволит сократить масштабы распространения загрязнения и минимизировать экологический ущерб. Применение методики скринингового контроля нефтезагрязнений в автоматизированном режиме одновременно с системами дистанционной передачи данных особенно будет актуально для удаленных и труднодоступных регионов, где применение обычных методов обнаружения утечек сопряжено со значительными затратами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОГО МНЕМОТРОПНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА В ПЛАЗМЕ КРОВИ И МОЧЕ МЕТОДАМИ ВЭЖХ И ВЭЖХ/МС

К.А. Леонов

Научный руководитель – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonov_k90@mail.ru

Сосудистые заболевания головного мозга (цереброваскулярные болезни) являются огромной социально-медицинской проблемой. Острые нарушения мозгового кровообращения приводят к высокой летальности и большому проценту инвалидизации лиц, перенесших инсульт. К наиболее тяжелым последствиям сосудистых поражений головного мозга относятся нарушения когнитивных функций – наиболее сложных, интегративных функций головного мозга.

Клиническая эффективность большинства лекарственных препаратов, применяемых для восстановления когнитивных функций в отечественной клинической практике, не подтверждена в плацебо-контролируемых исследованиях. Несмотря на имеющееся разнообразие препаратов, применяемых для коррекции когнитивных нарушений, по-прежнему актуален поиск новых лекарств, обладающих высокой эффективностью, оказывающих избирательное действие на интегративные функции головного мозга, улучшающих психоневрологическое состояние пациента, его умственную активность и ориентацию в повседневной жизни, обладающих при этом меньшей токсичностью.

Для решения обозначенных проблем синтезировано инновационное лекарственное средство когнитивного действия на основе новой молекулы – 4-амино-1-(3-нитро-2-оксо-1-фенил-1,2-дигидро-1,6-нафтиридин-5-ил) пиридиния хлорид (кодовое наименование – NL). Структурная формула NL представлена на рисунке 1.

Для регистрации нового лекарственного средства необходимо доказательство его эффективности и безопасности, которое устанавливается путем различных фармакокинетических исследований.

Целью данной работы являлась разработ-

ка методик определения NL в плазме крови лабораторных животных методом ВЭЖХ и моче методом ВЭЖХ/МС, а также проведение фармакокинетических исследований всасывания и выведения лекарственного средства.

В работе использовали образец фармацевтической субстанции NL с содержанием действующего вещества 99,94 %, доказанным титриметрическим способом.

Количественное определение NL в плазме крови крыс и кроликов проводили методом ВЭЖХ. Использовали жидкостный хроматограф Милихром А-02 (ЗАО «ЭкоНова», Россия) с УФ-спектрофотометрическим детектором. Разделение осуществляли на колонке размером 75×2 мм и заполненной сорбентом ProntoSIL 120-5-C18 AQ с диаметром зерна 5 мкм. Детектирование NL проводили при длине волны 280 нм.

Количественное определение в моче крыс проводили методом ВЭЖХ/МС на масс-спектрометре QTRAP 4500 (AB Sciex, США) в комплексе с жидкостным хроматографом Infinity 1260 (Agilent Technologies, США).

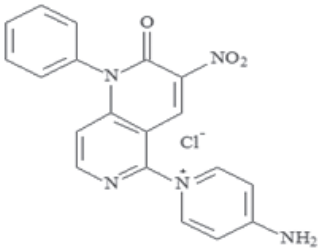


Рис. 1. *Структурная формула NL*

Для извлечения NL из биологических сред применяли жидкостно-жидкостную экстракцию ацетонитрилом по принципу QuEChERS.

Валидацию методик осуществляли в соответствии с требованиями «Руководства по экспертизе лекарственных средств. Том 1» (Россия) по параметрам: специфичность, линейность, правильность, повторяемость и внутрилабораторная прецизионность, надежность, стабильность.

По разработанным и валидированным методикам проведены фармакокинетические исследования всасывания и выведения NL у лабораторных животных. Рассчитаны важнейшие фармакокинетические параметры.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ Fe–Pt И СИСТЕМ ЯДРО-ОБОЛОЧКА Fe–Pt/Au

А.А. Лобанов, В.С. Емельянова
Научные руководители – д.х.н., профессор Ю.А. Захаров; к.х.н., доцент Н.В. Иванова

Кемеровский государственный университет
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, LobanovAndrey93@yandex.ru

Вопросы получения, анализа и исследования структурных особенностей би- и полиметаллических наноразмерных систем на основе переходных металлов являются весьма актуальными в настоящее время. Благодаря выраженным каталитическим и магнитным свойствам такие системы применяются в микроэлектронике, медицине, космической отрасли. Особый фундаментальный и практический интерес, как с позиции синтеза, так и с позиции исследования процессов формирования упорядоченных биметаллических фаз, а также наноразмерных частиц ядро-оболочка и их электрохимических свойств, представляет система на основе железа и платины.

Цель настоящей работы состоит в исследовании электрохимического отклика наноструктурированных порошков платина-железо и систем ядро (Fe–Pt)-оболочка (Au). Для достижения поставленной цели был выбран один из самых доступных и хорошо зарекомендовавших себя в этой области вольтамперометрический метод, характеризующийся низким пределом обнаружения и возможностью изучения твердых образцов.

Регистрация вольтамперограмм проводилась на патенциостате/гальваностате VersaSTAT 3 в трехэлектродной ячейке. Индикаторным и вспомогательным являлись стеклоуглеродные электроды, электродом сравнения – хлоридсеребряный (0,1 М). В качестве фоновых электролитов использовались 0,1 М растворы Na_2SO_4, KCl и винной кислоты. Предварительно были выбраны условия регистрации сигналов железа и платины методом циклической вольтамперометрии. Для исследования суспензию нано-

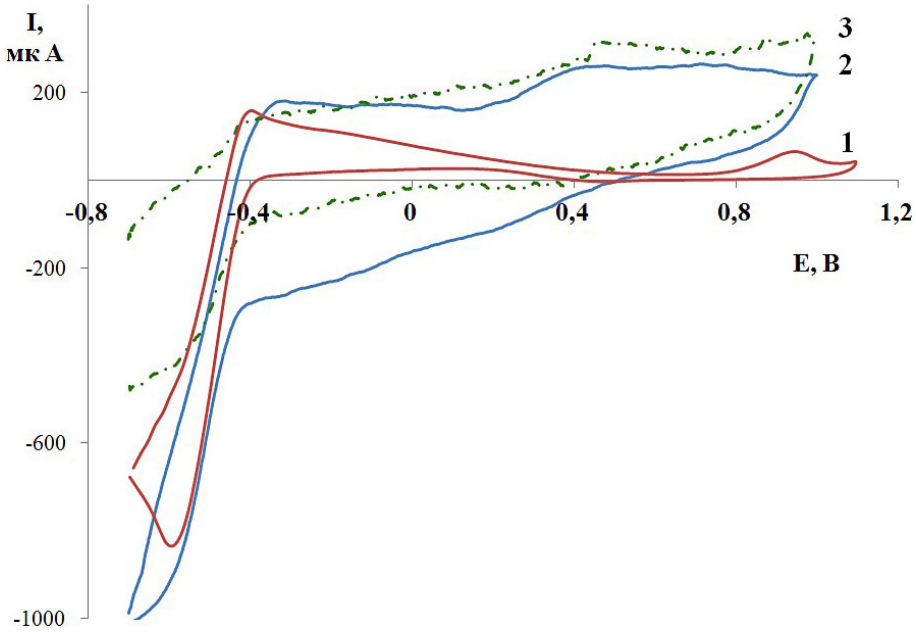


Рис. 1. *Циклические вольтамперные кривые для наночастиц Fe–Pt/Au, этап 1 (1); наноструктурированного порошка Fe–Pt (50% Fe) до (2) и после (3) катодного восстановления, этапы 1 и 4, соответственно*

структурированного (НС) порошка Fe–Pt или системы ядро-оболочка Fe–Pt/Au наносили на подготовленную поверхность стеклоуглеродного электрода. После высыхания образец закрепляли раствором полимера ЛФ-4СК-И. Образцы синтезированы в лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН (г. Кемерово).

Вольтамперометрический эксперимент состоял из следующих этапов:

1. Циклирование потенциала в области –0,7÷1,1 В, v = 0,1 В/с.
2. Катодное восстановление при –1,4 В, длительность 20 с.
3. Успокоение при –0,7 В, длительность 10 с.
4. Циклирование потенциала от –0,7 до 1,1 В; v = 0,1 В/с.

Для всех рассмотренных электролитов на вольтамперных кривых, полученных для НС порошков (рис. 1) присутствуют катодный и анодный пики сорбции и десорбции ионов водорода (–0,6÷–0,4 В) характеризующие наличие металлической платины в образце, также наблюдается широкий анодный максимум в области потенциалов 0,4÷0,7 В, предположительно, относящийся к окислению кислородсодержащих соединений железа. Катодное восстановление сопровождается увеличением тока в области потенциалов –0,7÷–0,6 В, пиков окисления фазы железа обнаружить не удается. Образцы, содержащие различное количество железа отличаются относительными величинами пиков, в целом, электрохимический отклик практически аналогичен. Для систем ядро-оболочка Fe–Pt/Au также зарегистрированы воспроизводимые пики сорбции/десорбции ионов водорода в той же области, что и для порошков, кроме того, при проведении первой развертки наблюдается пик окисления золота (E = 0,9 В), далее золото необратимо окисляется с поверхности электрода. Катодный пик восстановления ионов золота не зарегистрирован. Наличие электрохимического отклика от нанодисперсной платины свидетельствует о несовершенстве золотой оболочки, что подтверждается данными, полученными методом электронной микроскопии. Таким образом, вольтамперометрический метод доказал свою состоятельность в исследовании структурных особенностей нанометаллических систем на основе железа и платины.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ЕГО ОСНОВЕ

А.А. Логинова, Е.С. Рабцевич, Т.С. Малинина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Петрова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, loginova.nastena82@gmail.com

Введение. В настоящее время особое внимание отечественного здравоохранения уделяется лекарственным препаратам природного происхождения. В состав растений наряду с органической составляющей входит и минеральная часть биологически активных веществ. Неорганические компоненты не только играют важную роль в биогенезе БАВ, но и обладают способностью усиливать физиологически активные свойства биологически активных групп. В свою очередь биологически активные составляющие, имеющие органическую природу, помогают лучше усваиваться макро- и микроэлементам в организме, что позволяет достичь наиболее эффективного терапевтического действия. Поэтому исследование минерального состава лекарственных растений и их лекарственных форм является актуальным.

Цель исследования: изучение минерального состава надземной части лабазника вязолистного и лекарственных форм на его основе.

Материалы и методы исследования. Растения являются весьма сложным многоэлементным объектом исследования, анализ которого требует достаточной точности и информативности. Поэтому для количественного определения минеральных элементов использовано несколько методов: пламенной фотометрии – ПФ (Solaar серии S, Thermoelectron, США), атомно-абсорбционной спектроскопии – ААС (Solaar серии S, Thermoelectron, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой – ИСП-МС (Agilent 7500cx, Agulent Technologies, США). Образцы сырья, экстракта и таблеток измельчали, подвергали озолению в кварцевой микропечи при температуре 450–500 °С в соответствии с ГФ XII. Полученные зольные остатки взвешивали, гомогенизировали в агатовой ступке до однородной порошкообразной смеси. Навески зольных остатков переводили в раствор в соответствии с требованиями последующих методов анализа.

Таблица 1. Проверка правильности определения Li, Zn, Rb, Mn в надземной части лабазника вязолистного независимыми методами по t-критерию (n=4; P=0,95; t=3,18)

Элемент	Найдено методами, мкг/г			$t_{расч.}$
	ИСП-МС	ПФ	ААС	
Li	2,9±0,3	2,6±0,6	–	0,8
Zn	22±2	–	27±7	1,5
Rb	6,2±0,6	7,0±1,3	–	1,2
Mn	55±6	–	43±11	1,0

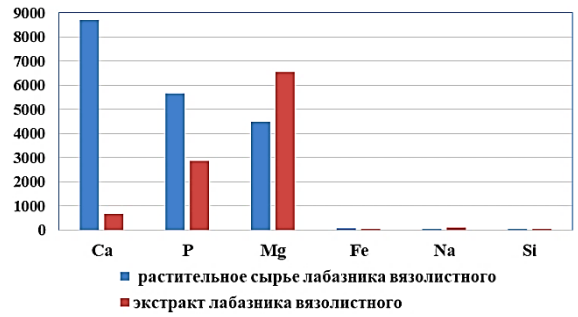


Рис. 1. *Содержание макро-элементов в растительном сырье и экстракте лабазника вязолистного*

Рис. 2. *Содержание микро- и ультрамикроэлементов в растительном сырье и экстракте лабазника вязолистного*

Исследование минерального состава надземной части лабазника вязолистного позволило выявить в нем наличие 32-х элементов, 6 из которых находятся в макроколичествах (рис. 1), 15 можно отнести к микро- и 11 – к ультрамикроэлементам (рис. 2). Из обнаруженных элементов 24 являются эссенциальными или условно эссенциальными. Правильность полученных результатов подтверждена путем сравнения с имеющимися литературными данными [1–3] и путем анализа независимыми методами по t-критерию (табл. 1).

Анализ экстракта лабазника 70%-ным этанолом показал, что ряд накопления элементов в надземной части растения существенно отличается от ряда накопления в экстракте (рис. 1, 2).

При анализе таблетированных лекарственных форм, полученных из экстракта лабазника, исследовано влияние вводимых в них ряда вспомогательных веществ на результаты количественного определения элементов методами ПФ, АЭС, ИСП-МС.

Список литературы

1. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ.– М.: Мир, 1989.– 439с.*
2. *Шилова И.В. Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири // И.В. Шилова, И.А. Самылина, Н.И. Суслов.– Томск: Изд-во «Печатная мануфактура», 2013.– 268с.*
3. *Бойко Н.Н. Определение элементного состава некоторых растений / Н.Н. Бойко, А.И. Зайцев, К.Н. Беликов, Е.В. Гришина // Управління, економіка та забезпечення якості в фармації, 2015.– №1.– С.19–25.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИННОГО СОСТАВА ДЕТСКИХ БАД

Л.Н. Лоскутова

Научный руководитель – ассистент Е.В. Булычева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, loskuto4ek@mail.ru

На сегодняшний день родители очень часто задают вопрос о необходимости приема витаминов, об эффективности и безопасности применения тех или иных витаминных комплексов для их детей, а также о том, каким именно витаминам следует отдавать предпочтение и почему.

Научно доказано, что недостаточное поступление витаминов с пищей приводит к развитию гиповитаминоза. Но не всем детям удается принять привычку употребления в своем рационе фруктов и полезных овощей. Плюс ко всему этому, не исключены аллергические проявления у ребенка к тому или иному продукту питания, содержащий нужный комплекс витаминов.

Для обеспечения поступления достаточного количества витаминов в организм ребенка, родители зачастую отдают предпочтение коммерческим витаминам, витаминно-минеральным комплексам и биологически активным добавкам (БАД).

Особый интерес представляют именно БАДы, так как их производство не достаточно контролируется законодательством, зачастую невозможно сделать вывод о составе употребляемых БАД и их безопасности, так как производитель не всегда указывает данную информацию на упаковке продукции.

Интерес к данному исследованию детских БАД возникает в основном из-за широкого потребления подобной продукции среди населения и массовыми продажами на фармацевтическом рынке. Большинство детских БАД могут не иметь основополагающие нормы по количеству витаминов в своем составе.

Целью данной работы является определение качественного и количественного витаминного состава детских БАД.

В качестве объектов исследования были выбраны БАД следующих наименований и производителей: «Супрадин – кидс "мишки"», «Дюфа – мишки», «Юнивит кидс», «Витамишки», «Пиковит».

В качестве определяемых витаминов были выбраны водорастворимые витамины группы В (В1, В3, В6, В12) и витамин С.

Первым этапом работы было проведение анализа витамина С на модельных растворах, лекарственных и испытуемых препаратах.

Перед проведением исследования был проведен литературный обзор по методам определения витамина С. В результате проведенного обзора были выбраны наиболее простые и экспрессные титриметрический и спектрофотометрический методы анализа.

Титриметрический метод заключался в прямом титровании исследуемого образца витамина С раствором йода. Конечная точка титрования определялась по изменению окраски анализируемого раствора.

Спектрофотометрический метод заключался в регистрации спектров поглощения водных растворов витамина С в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм. В соответствии с литературными данными максимум поглощения должен соответствовать длине волны 256 нм.

Проведенные исследования на модельном растворе витамина С, а также на лекарственном препарате «Аскорбиновая кислота» в виде раствора для инъекций показали, что выбранные методы анализа дают точные и воспроизводимые результаты, а следовательно могу быть применены для анализа выбранных коммерческих БАД.

Список литературы

1. *Сало В. М. Витамины и жизнь.– М.: Наука, 1969.*
2. *Курс аналитической химии / Цитович И.К. / 7-е изд., стер.– СПб .: изд. «Лань», 2004.– 496с.*
3. *ОФС.1.2.3.0017.15. Методы количественного определения витаминов.*
4. *Физико-химические методы анализа: Тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей заочной формы обучения / А.Е. Соколовский, Е.В. Радион.– Минск.: БГТУ, 2007.– 128с.*
5. *ГОСТ Р 52690-2006 Продукты пищевые. Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С.*
6. *Вольтамперометрические методы анализа. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия» для студентов 2 курса химического факультета / Сост. Шрайбман Г.Н., Серебренникова Н.В., Халфина П.Д., Иванова Н.В.; Шлепанова Г.А.– Кемерово: КемГУ, 2004.– 31с.*

ПРОБОПОДГОТОВКА УГЛЕЙ И ЛИГНИТОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО И ИСП ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ

С.И. Метелица, Н.С. Кузьмин
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник О.В. Буйко

Сибирский Федеральный университет
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Для определения содержания микропримесей в угольных материалах и лигнитах используют методы атомной спектроскопии. Для вскрытия образцов принят метод сухого озоления, при котором угольный материал окисляется при температурах 400–800 °С с доступом воздуха, а затем оксидный остаток растворяется в смесях концентрированных кислот [1]. Особенностью исследуемых материалов является большая массовая доля углерода, окисляющаяся при обжиге, и малое количество зольного остатка. Существенным недостатком способа вскрытия является большая продолжительность процедуры и возможные потери легколетучих компонентов, например, ртути, мышьяка, селена. Поэтому оптимизация процесса вскрытия углеродсодержащих материалов является актуальной задачей.

Для устранения указанных недостатков предложено использовать микроволновую пробоподготовку. Показано, что последовательная обработка углеродсодержащих образцов горячей концентрированной серной кислотой, а затем смесью азотной и хлороводородной кислот позволяет переводить их в растворенную форму без предварительного окислительного обжига. Навеску угля материала массой 0,1 г помещают во фторопластовый автоклав, прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и нагрева-

Таблица 1. Содержание диспрозия, лантана и самария в образце лигнита и бурого угля, полученное при микроволновом вскрытии и предварительном окислительном обжиге (масс. %)

	Лигнит		Бурый уголь	
	Окислительный обжиг	Микроволновое вскрытие	Окислительный обжиг	Микроволновое вскрытие
Dy	0,65	0,66	1,23	1,24
La	1,12	1,18	1,45	1,45
Sm	0,58	0,56	0,67	0,66

ют при 210 °C в течение 20 минут. Газообразные продукты при этом практически не выделяются. Затем содержимое актоклава охлаждают и прибавляют 4 мл смеси HNO_3 : HCl (3 : 1). При вскрытии лигнита необходимо, кроме того, добавить 1 мл концентрированной ортофосфорной кислоты. Содержимое автоклава нагревают до 150 °C и выдерживают в течение 10 минут, затем температуру повышают до 200 °C и выдерживают в течение 40 минут. Содержимое охлаждают, количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки деионизированной водой. Перед последующим масс-спектрометрическим определением лантаноидов образец разбавляют в 100–500 раз, обеспечивая концентрацию азотной кислоты 2 % (масс). Содержание находят по градуировочному графику.

Непосредственное воздействие смеси азотной и хлороводородной кислот на углеродные материалы при атмосферном давлении, как правило, не приводит к их растворению ввиду химической инертности кристаллической решетки графита. При температуре > 200 °C заметное растворение образца наблюдается в течение нескольких часов. Предварительная обработка углеродного материала концентрированной серной кислотой при 210 °C в течение 20–30 минут, а затем смесью концентрированных азотной и хлороводородной кислот, позволяет ускорить этот процесс и уменьшить продолжительность вскрытия до 20–40 минут. Показано, что примеси упорных углеродных материалов, не вскрывающихся количественно за указанное время, полностью переходят в раствор. Результат определения лантаноидов при этом не отличается от того, который получается при количественном вскрытии углеродного материала (таблица 1), в том числе при использовании стандартной методики [1].

При нагревании образца со смесью азотной и хлороводородной кислот стабилизация давления в автоклаве свидетельствует о прекращении выделения газообразных продуктов реакции и, как следствие, об окончании процесса растворения (20–25 минут при 200 °C).

Таким образом, применение метода микроволнового разложения позволяет значительно интенсифицировать пробоподготовку лигнитов и углей без снижения качества получаемых результатов. Предложенный способ наряду с экспрессностью предотвращает потери летучих компонентов, в том числе, ртути, мышьяка, селена, что невозможно при окислительном обжиге в соответствии с [1]. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00105.

Список литературы

1. *ГОСТ 10175-75 Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевроиты. Метод определения содержания германия.*

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ОДИНАКОВОГО ОТТЕНКА В СМЕСИ

А.А. Николаева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

На сегодняшний день для определения пищевых красителей в продуктах питания применяется множество методов химического анализа [1]: спектрофотометрия, электрохимия, хроматография и капиллярный электрофорез. Но среди перечисленных методов разделение смеси красителей возможно только с помощью низко чувствительного капиллярного электрофореза или с помощью длительного и дорогостоящего хроматографического метода анализа. Кроме того разделение смесей натуральных и синтетических красителей достигается только некоторыми видами хроматографического анализа. А замена безвредных натуральных красителей на опасные и более дешевые синтетические красители провоцирует фальсификат продуктов питания. В связи с этим исследования в области качественного и количественного анализа смесей пищевых красителей по-прежнему актуальны.

Целью научной работы является разработка флуориметрического способа определения синтетических пищевых красителей понсо 4R (Е124) и желтого солнечного заката (Е110), а также определения синтетического кармуазина (Е122) и натурального красного свекольного (Е162) в смеси.

В отличие от известных методов анализа пищевых красителей флуориметрический способ отличается высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью, поэтому он особенно эффективен для определения низких содержаний искомых веществ одновременно в смеси.

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» в синхронном режиме сканирования при смещении монохроматора 60 нм. Концентрации красителей подобраны с учетом цвета исходных стандартов красящих веществ для обеспечения чистоты эксперимента.

Как видно из таблицы с помощью флуориметрического метода возможен качественный анализ смесей красителей одинакового оттенка без их предварительного разделения. С помощью опции прибора «Анализ многокомпонентной смеси» реализуется количественное определение пищевых красителей без построения градуировочной концентрационной зависимости.

Проведенные исследования в дальнейшем позволили качественно и количественно определить наличие двух красителей в смеси, что затруднено известными методами анализа. Также флуориметрический способ позволил выявить фальсификат продуктов питания – замену натуральных пищевых красителей на синтетические.

Таблица 1. Флуориметрический анализ смесей пищевых красителей

Соотношение объемов, мл	Введено (мг/л)	Найдено (мг/л)
Желтый солнечный закат (Е110) + понсо 4R (Е124)		
3+1	7,50+2,50	8,00+2,20
1+3	2,50+7,50	3,58+7,22
3+3	5,00+5,00	5,45+4,43
Красный свекольный (Е162) + кармуазин (Е122)		
3+1	750,00+2,50	645,40+2,99
1+3	250,00+7,50	221,04+8,06
3+3	500,00+5,00	459,65+5,67

Список литературы

1. *Yamjala K., Nainar M.S., Ramisetti N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry–a review // Food chemistry, 2016.– Vol.192.– P.813–824.*
2. *Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник.– СПб.: Издательство «Профессия», 2009.– 352с.*

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ В НОВОМ ЛЕКАРСТВЕННОМ СРЕДСТВЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ

В.О. Новожихорева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.М. Алексеева

Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. профессора Попова 14, vitaliia.nov@gmail.com

Объектом нашего исследования явилась разработка и валидация методики количественного определения действующего вещества в таблетках с условным названием «Малабен», полученных на основе вновь синтезированной фармацевтической субстанции (ФС) динатрия 4,4`-[(1,3-диоксопропан-1,3-диамидо)-диамино] дибензоата методом ВЭЖХ.

Разработка и валидация методики анализа была выполнена на жидкостном хроматографе Милихром А-02 фирмы Эконова, снабженным УФ-спектрофотометрическим детектором. Разделение осуществляется на колонке ProntoSIL 120-5-C18 AQ 75 мм × 2 мм × 5 мкм, объем введения пробы – 2 мкл, скорость потока подвижной вазы – 100 мкл/мин, температура термостата-40 °С.

В ходе разработки методики количественного определения на основании УФ спектров водных растворов ФС была выбрана длина волны для детектирования, которая составила 270 нм. При выборе состава подвижной фазы, при котором достигаются оптимальные значения хроматографических параметров (число теоретических тарелок, время удерживания действующего вещества, асимметрия пика), использовали, учитывая полярность ФС, смесь метанола с 0,02 % водным раствором о-фосфорной кислоты (pH = 2,6), в различных режимах линейного градиента. В ходе эксперимента было выявлено, что режим градиентного элюирования от 40 % до 70 % по органическому растворителю даёт наиболее приемлемые значения хроматографических параметров. На рисунке приведена типичная хроматограмма испытуемого раствора таблеток «Малабен», полученная при выбранных хроматографических условиях в ходе разработки методики количественного определения ФС в таблетках. Расчёт количественного содержания проводили по методу стандарта.

Основополагающим принципом правил GMP является валидация всех процессов выпуска лекарственных средств, в том числе и аналитических методик.

Валидация разработанной аналитической методики количественного определения ФС в таблетках «Малабен» проводили по следующим валидационным характеристикам: специфичность, линейность, сходимость, внутрилабораторная (промежуточная) прецизионность. В ходе проведения валидации установлено, что все полученные результаты соответствуют кри-

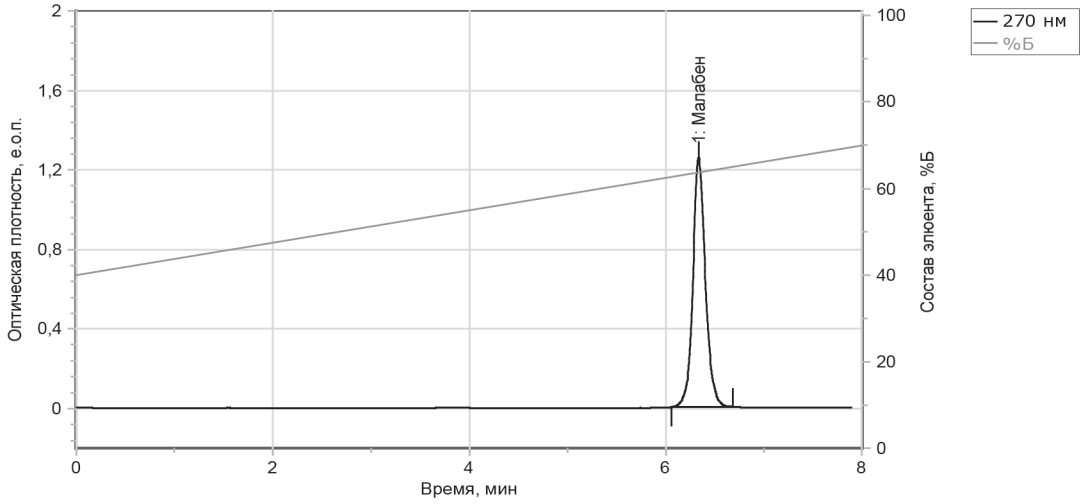


Рис. 1. *Хроматограмма испытуемого раствора таблеток «Малабен» с выбранным градиентом от 40 % до 70 % по метанолу*

териям приемлемости, и методика количественного определения активной фармацевтической субстанции в исследуемом объекте пригодна для решения предназначенных задач [1] [2].

Список литературы

1. *Государственная фармакопея Российской Федерации XIII издание. Том 1.– М.: «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2015.– 1470с.*
2. *Общая фармакопейная статья Министерства Здравоохранения Российской Федерации 1.1.0012.15 «Валидация аналитических методик» от 29 октября 2015 г.*

ДОПИРОВАННЫЙ TiO_2 КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

Д.П. Опра[1], А.А. Соколов[1,2]

[1]Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159

[2]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

Диоксид титана является перспективным анодным материалом для Li-ионных аккумуляторов (ЛИА), вследствие повышенного в сравнении с графитом (~0,2 В отн. Li/Li^+) потенциала интеркаляции ионов лития (~1,5 В отн. Li/Li^+).

$$TiO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xTiO_2,\ 0 \le x \le 1$$

Теоретическая удельная емкость TiO_2 достигает 335 мА•ч/г ($x = 1$ для Li_xTiO_2), что сопоставимо с энергозапасом углеродсодержащего анода (372 мА•ч/г). При этом, с точки зрения доступности пустот кристаллической решетки, наибольший интерес для ЛИА вызывает TiO_2 в кристаллических модификациях бронз (TiO_2-B) и анатаз.В то же время, в отличие от TiO_2-анатаз, использование TiO_2-B в ЛИА ограничено сложностью и дороговизной его получения. TiO_2-анатаз характеризуется невысоким показателем изменения объема элементарной ячейки <4% в результате внедрения/экстракции ионов лития (для графита изменение объема составляет 9–10%), что является благоприятным фактором при его циклировании как анода ЛИА. Главными недостатками TiO_2-анатаз являются замедленная диффузия ионов Li^+ (10^{-15}–10^{-9} $см^2/с$) [1] и низкая электропроводность (10^{-12}–10^{-7} См/см) [2]. Общеизвестно, что наноструктурирование материалов заметно влияет на их физико-химические свойства. В то же время переход к наноразмерам приводит к существенному удорожанию материала, что препятствует его коммерциализации в качестве анода ЛИА. С другой стороны, исследователи отмечают, что эффективным способом усовершенствования TiO_2 является введение в его кристаллическую структуру ионов металлов (например, Ni^{2+}, Fe^{3+}, V^{5+}, W^{6+} [3–7]), приводящее к перераспределению заряда в решетке, повышению дефектности структуры, изменению кристаллографических параметров.

В настоящей работе в качестве анодов ЛИА исследованы, синтезированные в условиях золь-гель метода, материалы на основе допированного ионами Zr^{4+} ($Zr/Ti = 0,03$), Hf^{4+} ($Hf/Ti = 0,05$) и Mo^{6+} ($Mo/Ti = 0,05$) диоксида титана в структурной модификации анатаз. С использованием СЭМ и ПЭМ обнаружено, что материалы представляют собой полые микротрубки (диаметр 2–5 мкм, длина 5–50 мкм), сконструированные из наночастиц (размер 15–20 нм). Методом КР спектроскопии установлено, что частичное замещение Ti^{4+} (ионный радиус 0,604 Å) в решетке TiO_2 ионами Zr^{4+} (0,72 Å) или Hf^{4+} (0,71 Å) приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, в то время как внедрение Mo^{6+} (0,59 Å) не вызывает изменений в кристаллической структуре. Согласно данным ЭИС, внедрение ионов металлов в решетку диоксида титана приводит к повышению электропроводности: $7,6 \cdot 10^{-13}$ См/см (недопированный TiO_2) $8,7 \cdot 10^{-12}$ См/см ($Zr–TiO_2$), $1,3 \cdot 10^{-7}$ См/см ($Hf–TiO_2$) и $8,1 \cdot 10^{-11}$ См/см ($Mo–TiO_2$). Посредством 20-кратного циклирования в диапазоне 3–1 В при плотности тока 33,5 мА/г (0,1 С) установлено, что об-

ратимая емкость Zr–TiO_2 и Hf–TiO_2 значительно выше (140 и 154 мА•ч/г, соответственно), по сравнению с Mo–TiO_2 (82 мА•ч/г) и недопированным TiO_2 (64 мА•ч/г). Из полученных данных следует, что твердотельная диффузия ионов лития в решетке диоксида титана является для исследуемых анодных материалов лимитирующей стадией, ограничивающей обратимость электрохимического процесса в целом. При этом допирование TiO_2-анатаз ионами металлов, имеющих больший по сравнению с Ti^{4+} ионный радиус, в значительной степени облегчает транспорт Li^+.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №14-33-00009). За помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.т.н. В.В. Железнову, к.х.н. Е.И. Войт, к.х.н. А.Б. Подгорбунскому, Ю.В. Сушкову.

Список литературы

1. *Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. // J. Mater. Sci. Technol., 2016.– 33.– 527–534.*
2. *Jiang C., Zhang J. // J. Mater. Sci. Technol., 2013.– V.29.– P.97–122.*
3. *Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. // J. Power Sources, 2015.– 276.– 39–45.*
4. *Zhang J., Zhang J., Ren H., Yu L., Wu Z., Zhang Z. // J. Alloy. Compd., 2014.– 609.– 178–184.*
5. *Das S.K., Gnanavel M., Patel M.U.M., Shivakumara C., Bhattacharyya A.J. // J. Electrochem. Soc., 2011.– 158.– 290–1297.*
6. *Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. // J. Power Sources, 2013.– 243.– 891–898.*
7. *Wang Y., Chen T., Mu Q. // J. Mater. Chem., 2011.– 21.– 6006–6013.*

СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ β-ФОСОФОРИЛИРОВАННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В.И. Пастухов
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л.А. Шундрин

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, vitpastyhov@gmail.com

Стабильные нитроксильные радикалы (НР) благодаря простому для анализа спектру ЭПР, чувствительному к изменениям условий среды, а также устойчивости в различных средах нашли широкое применение в методе спиновых зондов [1] (рис. 1).

При замене одной из четырех метильных групп в β-положении относительно фрагмента NO на $P(O)(OEt)_2$ группу наблюдается разрешенная изотропная сверхтонкая структура с ядром ^{31}P.

Соответствующая константа β – фосфорного изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) необычайно чувствительна к природе растворителя, что позволяет количественно определить микропримеси протон-донорных

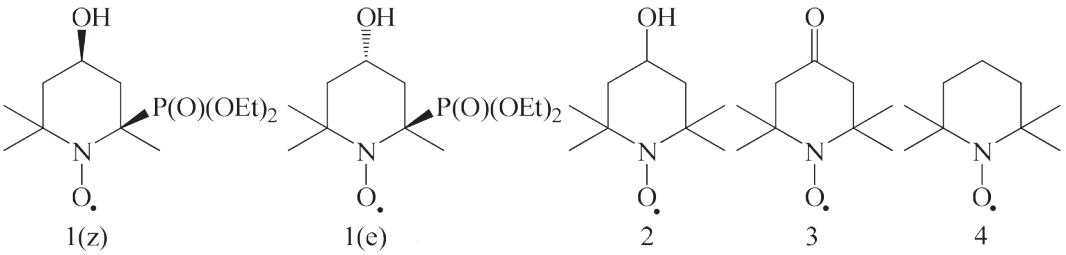
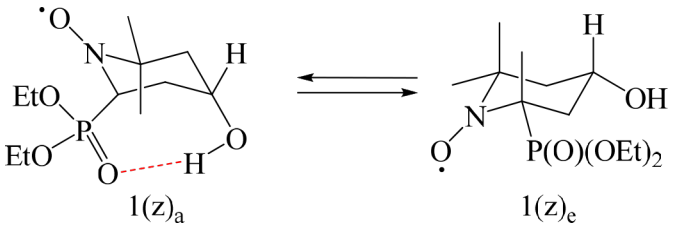


Рис. 1. *Структуры исследуемых радикалов*

жидкостей в неполярных растворителях [2]. Такая чувствительность связана со структурной нежесткостью НР и обусловлена конформационной зависимостью β-фосфорного ИСТВ.

В случае НР **1**(z) фосфорноэфирный остаток может находиться в аксиальном и экваториальном положении относительно циклогексильного остова. При конформационном переходе типа «кресло-кресло» $\mathbf{1}(z)_a \leftrightarrow \mathbf{1}(z)_e$ (рис. 2) наблюдалось образование внутренней водородной связи, которая стабилизируется в неполярных растворителях. Методом ЭПР впервые определены термодинамические параметры конформационного равновесия в толуоле ($\Delta H = -18$ кДж/моль, $\Delta S = -75$ Дж/(моль•К)) в температурном диапазоне $193 < T < 293$ K, причем при высоких температурах в спектрах ЭПР превалирует конформер $\mathbf{1}(z)_a$, а при низких – $\mathbf{1}(z)_e$. НР **1**(e) (рис. 1) в исследованном температурном диапазоне динамически не активен.



$1(z)_a$ $1(z)_e$

Рис. 2. *Конфомационное равновесие, реализующее в случае НР **1**(z)*

Эффективная константа скорости восстановления НР **1**(z) аскорбат-анионом в водном 50 мМ фосфатном буфере оказалась вдвое больше, чем у НР **1**(e), что объясняется меньшим экранированием радикального фрагмента НР **1**(z) из-за его конформационной лабильности. Отметим, что константы скорости восстановления НР **2**, содержащего OH– группу в 4-м положении циклогексильного остова выше, чем у НР **3**, **4**, что может быть связано с участием OH-группы в механизме одноэлектронного восстановления НР, благодаря наличию протолитического равновесия типа $-OH = -O^- + H^+$ с возможностью последующего редокс-процесса с участием алкоголят-аниона.

Список литературы

1. *Imidazoline nitroxides: In 2 v. / E.d. Volodarsky. L.B.– Boca Raton, FL: CRC Press, 1988.– Vol.1: Synthesis and properties.– 222p.– Vol.2.– Applications.– 162p.*
2. *Audran G. et al. Solvent effect in β-phosphorylated nitroxides. Part 4: detection of traces of water by electron paramagnetic resonance // Organic & biomolecular chemistry, 2016.– T.14.– №4.– P.1288–1292.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю.А. Полубояринова
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ju-li-a.kz@mail.ru

Цинк является одним из важных элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма и широко применяемым в различных отраслях промышленности. Контроль за содержанием элемента в различных объектах возложен на физические и физико-химические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры [1]. Потенциометрический метод анализа позволяет проводить измерение концентраций определяемых ионов в широком диапазоне концентраций, а компьютерная обработка результатов анализа позволяет снизить предел обнаружения и повысить точность анализа. Огромный выбор индикаторных электродов расширяет возможности метода. В данной работе изучены возможности нового электрохимического сенсора (ТКС) твёрдого композитного углеродсодержащего электрода для определения цинка методом потенциометрического титрования. Изучаемый электрод имеет длительное время жизни без обновления поверхности, низкую стоимость, обладает воз-

можностью объемной и поверхностной модификацией как проводящей, так и изолирующей фазы [2].

Потенциометрическое титрование проводилось на pH метре/ионометре ИТАН. Для обработки кривых титрования использовался метод фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова [3]. Данный метод позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физикохимические константы используя любые участки на кривых титрования.

В качестве титранта для проведения осадительного потенциометрического титрования применяли раствор диэтилдитиокарбамата натрия ДДТК-Na. Данный реагент образует малорастворимые прочные комплексные соединения с определенным числом сульфид-образующих ионов, а также позволяет проводить дифференцированное определение нескольких ионов из одного раствора [4]. В слабокислых и щелочных средах титрант образует с ионами цинка (II) малорастворимый комплекс белого цвета в соотношении 2 : 1 $Zn(DDTC)_2$. Для постоянства ионной силы растворов и подавления гидролиза использовали растворы фоновых электролитов: тартрата калиянатрия, нитрата калия, борной кислоты, аммиачный буферный раствор. Модельные растворы цинка $1\times10^{-3}\div4\times10^{-6}$ М готовили методом последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. В ходе работы установлена возможность определения цинка в широком диапазоне pH 3–10. В сильнокислых средах титрование невозможно вследствие разложения титранта, а в сильнощелочных из-за гидролиза. При pH > 6 выпадает осадок $Zn(OH)_2$, однако в присутствии тартрата калия -натрия с последующим добавлением раствора аммиака определение удается провести и в сильнощелочных средах. Полученные кривые титрования имели нисходящую форму с четким скачком ЭДС в точке титрования. С увеличением pH наблюдается уменьшение скачка ЭДС на кривой титрования, что влияет на точность определения точки эквивалентности. В сравнении с ионоселективными электродами применяемыми для определения цинка изучаемый новый сенсор имеет следующие преимущества: короткое время отклика, более точное определение сигнала в разбавленных растворах, длительное время эксплуатации. Исследованы и установлены оптимальные условия определения цинка с использованием (ТКС) в качестве индикаторного электрода (диапазон рабочих концентраций, pH, состав фонового электролита),определены электродные характеристики сенсора. Проведенные исследования позволяют рекомендовать использование твёрдого композитного углеродсодержащего электрода для определения цинка методом потенциометрического титрования в качестве альтернативы более дорогостоящим ионоселективным электродам.

Список литературы

1. *Живописец В.П. Аналитическая химия цинка.– М: Наука, 1975.– 200с.*
2. *Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук.– Томск: ТГУ, 2012.– 12с.*
3. *Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии.– Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001.– 158с.*
4. *Кузьминаская Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использование твёрдых композитных электродов / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2015.*

ОСОБЕННОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЛАУРДАНА И ХАЛКОНА В ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

Я.А. Рау, Т.Ю. Титова
Научный руководитель – к.ф-м.н, доцент Ю.П. Морозова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, yaninapay@mail.ru

Важным свойством флуоресцентного зонда (ФЗ) является способность передавать исследователю информацию о среде, в которой он находится, по изменению его флуоресцентных характеристик.

На данный момент имеется еще недостаточно экспериментальных и теоретических данных, позволяющих с уверенностью формулировать общие закономерности, связывающие строение молекул (ФЗ) и свойства растворителя с их определенными флуоресцентными свойствами. Поэтому спектрально – люминесцентные свойства каждого зонда изучают экспериментально и теоретически. Свойства зондов лаурдана (6–додеканоил-2-диметиламинонафталин) и 4-диметилхалкона (4ДМХ) хорошо изучены в индивидуальных и в бинарных растворителях [1], [2]. Но применительно к биологическим и биофизическим применениям, предпочтительны исследования в водно-мицеллярных средах (организованных средах).

Целью данной работы является изучение особенностей спектров флуоресценции зондов лаурдана и 4ДМХ в водно-мицеллярном растворе (ВМР) и определение их окружения (диэлектрическая проницаемость ε). Спектры флуоресцентных зондов исследовались в ВМР (вода+TritonX100). Радиус сферической мицеллы TritonX-100 равен 5 нм, ККМ=$0{,}2 \cdot 10^{-4}$–$0{,}9 \cdot 10^{-4}$ [3]. Спектры флуоресценции регистрировались на установке СДЛ-2. Для обработки спектров флуоресценции использовался метод производных спектров флуоресценции.

По сравнению с гомогенными растворителями полоса флуоресценции лаурдана характеризуется резкой ассиметрией со стороны коротких длин волн, значительно большей полушириной полосы 4040 $см^{-1}$ и фактором ассиметрии =0,7. Производная флуорометрии дает два структурных минимума. Для определения полярности окружения использовались зависимости λ_{max} флуоресценции от диэлектрической проницаемости ε в гомогенных растворителях. В ВМР лаурдан находится в окружении ε≈6 и ≈23. Длина волны 5105 Å в спектре второй производной указывает на незначительное количество молекул лаурдана, находящихся в водном окружении. Изучено влияние добавок этилового спирта в ВМР на интенсивность флуоресценции.

Полосы флуоресценции 4 ДМХ в TritonX100 и в ВМР близки по λ_{max} (5160 Å и 5270 Å) и по форме. Полуширина полосы 2900 $см^{-1}$, фактор ассиметрии = 1, 3. Различия проявляются в спектре второй производной: структура полосы в ВМР и ее отсутствие в TritonX100. Анализ данных по флуоресценции в гомогенных растворителях позволяет оценить полярность окружения 4ДМХ в ВМР (ε≈20 – взаимодействие с полиоксиэтиленовой цепочкой TritonX100). В водном оркжуении находится незначительная часть молекул 4ДМХ (во второй производной перегиб 5510 Å, λmax флуоресценции 5610 Å).

Список литературы

1. *Гатина М.В., 21-ая Всероссийская конференция студентов-физиков и молодых ученых Материалы конференции.– Омск, 2015.– С.287–288.*
2. *Титова Т.Ю., Фотофизика флуоресцентного зонда моекулы лаурдана в гомогенных и бинарных растворителях / Т.Ю. Титова, Ю.П. Морозова, Б.В. Королев // Известия вузов. Физика, 2016.– Т.59.– №5.– С.109.*
3. *Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян, Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах.– Харьков, 2014.– 460с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА МОДИФИЦИРОВАННОГО ВИСМУТОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ МНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ж. Сабитова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

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

Графитовые электроды (ГЭ) малочувствительные. Из литературных данных известно, что модифицирование ГЭ металлами позволяет увеличить чувствительность определения элемента [1].

Работа посвящена изучению процесса электроокисления палладия с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом в режиме «in situ». Эксперименты проводились с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. В качестве рабочего был использован графитовый электрод (ГЭ), электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребряные (х.с.э.). Электроосаждение осадка висмут-палладий проводили из раствора 1 М HCl при потенциале электроконцентрирования минус 1 В.

На рисунке 1, представлены вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности ГЭ.

При электроокислении бинарного осадка палладий-висмут на вольтамперной кривой наблюдаются три пика: пик при потенциале минус 0,15 В в литературе не описан; пик при потенциале –0,3 В соответствует процессу электроокисления висмута с поверхности ГЭ; пик при потенциале 0,3 В обусловлен процессом электроокисления палладия. При увеличении кон-

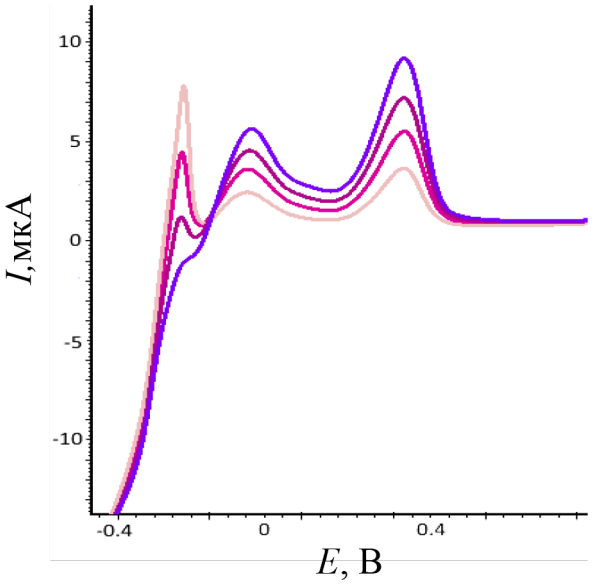


Рис. 1. *Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности графитового электрода*

Условия опытов: фон 1 М HCl, $E_э$=–1 В; $\tau_э$=120 с; V=0,06 В/с; $C_{Bi(III)}$=1,5 мг/дм^3; $C_{Pd(II)}$, мг/дм^3: 1) 0,3; 2) 0,6; 3) 0,9; 4) 1,2.

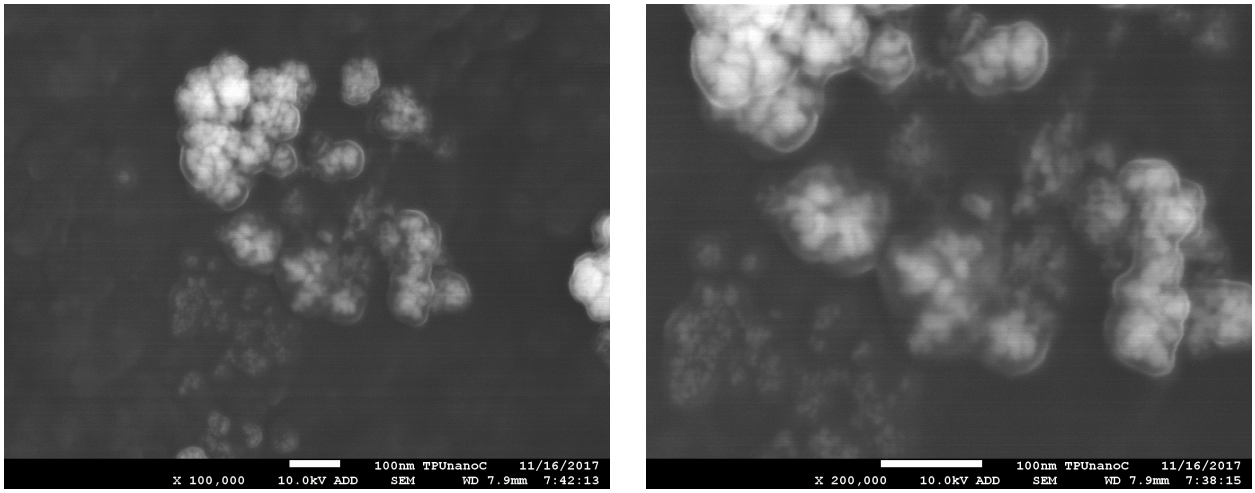


Рис. 2. *Осадок висмут- палладия, снятый на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7500FA с поверхности ГЭ*

центрации палладия токи пиков при потенциале минус 0,15 В и 0,3 В увеличиваются, в то время как ток пик электроокисления висмута (при потенциале –0.3 В) уменьшается.

Изучен осадок палладий-висмут с помощью микроскопа JEOL JSM-7500FA с пространственным разрешением 1 нм; максимальным увеличением – 1000000 крат. Установлено, что осадок представляет собой ядро из палладия и оболочку из висмута (рис. 2).

Известно, что сплавы Pd–Bi образуют ряд интерметаллических соединений. Проведены термодинамические расчеты равновесного потенциала висмут (III)-сплав висмут-палладий для разных ИМС. Установлено, что пик при потенциале минус 0,15 В, соответствует процессу селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd.

Определение палладия методом ИВ можно проводить как по пику электроокисления палладия ($E_{па}$ = 0,3 В), так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd ($E_{па}$ = 0,15 В). Чувствительность определения палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd в два раза больше, чем по пику электроокисления палладия.

Список литературы

1. *Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине.– М.: БИНОМ, 2010.– 416с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ГЕНЕРИРУЕМЫХ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ЭКСИПЛЕКСОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-(ФЕНИЛЭТИНИЛ)-БЕНЗОЛА И 1,4-БИС-(ФЕНИЛЭТИНИЛ)-БЕНЗОЛА

В.А. Санникова
Научный руководитель – к.х.н. А.Р. Мельников

Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, Sannikova@kinetics.nsc.ru

В различных областях науки являются популярными ароматические соединения, содержащие этинильный фрагмент. Это связано с их уникальными электронными, структурными и люминесцентными свойствами. Простейшими представителями таких молекул являются 1-(фенилэтинил)-бензол (дифенилацетилен, ДФА) и 1,4-бис-(фенилэтинил)-бензол (БФЭБ). Такие соединения обладают жесткой линейной структурой, что позволяет использовать их в качестве строительной единицы для макроциклов и дендримеров, а также создавать на их основе различные электропроводящие полимеры для молекулярных проводов, устройств молекулярной фотоники, светодиодов и солнечных батарей. Недавно было показано, что молекула ДФА также оказывается удобным акцептором заряда для эффективной радиационной генерации эксиплексов в неполярных растворах. В данных условиях образование эксиплексов происходит непосредственно после рекомбинации вторичной ион-радикальной пары $A^{-\bullet}/D^{+\bullet}$, где D – молекула донора электронов, A – молекула акцептора электронов. Такой канал генерации возбужденных комплексов, в отличие от стандартной для оптического возбуждения объемной диффузионно-контролируемой реакции между возбужденной молекулой и ее партнером, не зависит от времени жизни возбужденного состояния молекулы акцептора. Например, эффективное образование радиационно-генерируемых эксиплексов происходит в таких системах, как п-терфенил/N,N-диметиланилин (ДМА, $\tau_Ф$ = 0,95 нс) или ДФА/ДМА ($\tau_Ф$ = 8 пс), в которых время жизни возбужденного состояния акцептора довольно мало.

Введение заместителей в молекулу ДФА или БФЭБ может оказывать существенное влияние на их электронные, стерические и люминес-

центные свойства. Подобные изменения сильно влияют и на возбужденные комплексы этих молекул с переносом заряда – эксиплексы. Одним из наиболее интересных заместителей для детального исследования механизма образования эксиплексов в условиях рентгеновского облучения, а также изучения влияния заместителей на эффективность образования таких комплексов и их люминесцентные свойства, является фтор. Известно, что ион-радикалы фторсодержащих ароматических соединений обычно имеют характерные большие константы сверхтонкого взаимодействия, что позволяет использовать методы оптически детектируемого ЭПР (ОД ЭПР) и спектроскопии пересечения уровней (МАРИ спектроскопия) для изучения процессов, происходящих в растворе с их участием.

В данной работе по реакции кросс-сочетания Соногаширы были синтезированы несколько фторированных производных ДФА и БФЭБ: 1-(перфторфенилэтинил)бензол (5F-ДФА), N,N диметил-4-(перфтор-фенилэтинил)анилин (NMe_2-5F-ДФА), 1,4-бис(перфтор-фенилэтинил)-бензол (10F-БФЭБ), 1,4-бис(фенилэтинил)-перфторбензол (4F-БФЭБ). Для всех синтезированных молекул были определены квантовый выход и время люминесценции в циклогексане, которые для 5F-ДФА, 10F-БФЭБ, 4F-БФЭБ, БФЭБ и NMe2-5F-ДФА составили, соответственно, 0,01, 0,65, 0,77, 0,62, 0,20 и $<$200 пс, 580 пс, 610 пс, 570 пс, 770 пс. С помощью МАРИ спектроскопии были исследованы ион-радикалы синтезированных молекул. Было обнаружено, что NMe_2-5F-ДФА в смеси с дейтеробензолом имеет характерный МАРИ спектр (зависимость производной интенсивности рекомбинационной люминесценции от величины внешнего магнитного поля) с дополнительными линиями в магнитных полях величиной 5 мТл и 8 мТл. Согласно предварительным квантово-химическим расчетам методом функционала плотности (ucam-b3lyp/epr-iii) константы СТВ в анион-радикале N,N-диметил-4-(перфторфенилэтинил)анилина равны: 1F – 13,34 мТл; 2F – 4,74 мТл ; 2F – 2,41мТл.

Также было показано, что в условиях рентгеновского облучения при концентрации выше 1 мМ молекула N,N-диметил-4-(перфтор-фенилэтинил)анилина образует эксимеры, а в смесях с 10F-БФЭБ и 4F-БФЭБ образует рекомбинационные эксиплексы. Стоит отметить, что в данной системе оба компонента смеси имеют достаточно короткое время люминесценции (см. выше), что исключает возможность образования эксиплексов в объемной диффузионно-контролируемой реакции при используемых концентрациях компонентов смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-03-00578.

РАВНОВЕСИЕ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ И ГЕРМАНИЯ (IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТЕ АН-31

Е.А. Строганова[1], А.Ю. Стрельникова[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Безрядин

[1]Оренбургский государственный университет
460018, Россия, г. Оренбург, пр. Победы 13, stroganova_helen@mail.ru

[2]Филиал РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Оренбурге
460047, Россия, г. Оренбург, ул. Юных Ленинцев 20, anna_56_97@bk.ru

Разработка новых технологий добычи и концентрирования цветных и редких металлов является одним из приоритетных направлений развития науки. Особое внимание уделяется гидрометаллургическим схемам переработки твердых отходов медеплавильного производства. Поскольку на предприятиях основным методом концентрирования ионов цветных и редких металлов из растворов гидрометаллургической переработки полиметаллического сырья является сорбция на ионообменные смолы, целью настоящей работы явилось исследование равновесия конкурентной сорбции ионов германия (IV) и меди (II) на низкоосновный анионит АН-31 (Cl^-) из хлоридных растворов.

Подготовку сорбента осуществляли по методике ГОСТ 101986. Сорбцию проводили в статическом режиме при температуре 25±2 °С продолжительностью контакта раствора с сорбентом 5 суток с периодическим перемешивани-

ем. Концентрацию ионов германия (IV) и меди (II) в растворе определяли методами спектрофотометрии и йодометрии. Изотермы сорбции [1] и селективности определены методом изомолярных серий для растворов с переменной концентрацией фонового электролита (0, 1 и 5 моль/л NaCl), pH = 5,0–5,5. Содержание ионов металлов в фазе сорбента осуществляли методом пересчета.

Сравнительный анализ изотерм сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов показал, что анионит АН-31 обладает наибольшей избирательной способностью по отношению к ионам германия, поскольку коэффициенты распределения Kd ионов германия (IV) в среднем в 30 раз превышают коэффициенты распределения ионов меди (II) при сорбции из растворов с переменной концентрацией NaCl. При этом рабочая емкость ионита гораздо выше по ионам меди (II), что указывает на возможность извлечения полиядерных частиц. Введение изомолярных концентраций ионов металла-конкурента приводит к снижению всех равновесных параметров сорбции ионов германия в среднем на 30 %. При этом по ионам меди (II) наблюдается существенное увеличение коэффициентов распределения и рабочей емкости ионита более чем на 40 %. Следует отметить, что особенно резкое увеличение равновесных параметров сорбции ионов меди происходит в германийсодержащих растворах с концентрацией фонового электролита 1 моль/л. Подобный синергетический эффект можно объяснить формированием ассоциатов ионных и незаряженных комплексов меди и германия, извлечение которых в фазу АН-31 может происходить в результате соосаждения в полостях сорбента, либо в результате сорбции гетероядерных германий-поликупратных комплексов.

По характеру изотерм селективности относительно прямой изоселективности, следует, что в бессолевых и высокоминерализованных хлоридных растворах ионит АН-31 проявляет наибольшую избирательность по отношению к ионам германия при различных мольных соотношениях ионов металлов. Однако, изомолярное распределение в 1 М хлоридных растворах показало возможность избирательной сорбции ионов меди в широком интервале мольных соотношений ионов металлов $Ge^{4+}:Cu^{2+}$ от 1 : 3 до 1 : 1, что подтверждает образование гетероядерных германий-поликупратных комплексов.

Таким образом, экспериментально определено, что анионит АН-31 проявляет наибольшую избирательную способность к ионам германия (IV). Выявлено влияние хлоридного фона на селективность сорбента и равновесные параметры сорбции ионов меди. Обнаружено, что в медно-германиевых растворах в присутствии хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л происходит резкое увеличение равновесных параметров сорбции меди (II), а также наблюдается инверсия селективности сорбента в области мольных соотношений элементов $Ge^{4+}:Cu^{2+}$ от 1 : 3 до 1 : 1, что косвенно свидетельствует об образовании гетероядерных германий-поликупратных комплексов с хлоридными мостиками в составе поликупратных ионов.

Список литературы

1. *Строганова Е.А., Ануфриенко В.Ф., Ларина Т.В., Васенин Н.Т., Лебедев Ю.А., Пармон В.Н. // Журнал физической химии, 2017.– Т.91.– №8.– С.1383–1391.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.С. Терёхина
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.С. Ермаков
Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9, sly.irika@gmail.com

Серосодержащие аминокислоты, такие как цистеин и глутатион, играют важную роль в человеческом организме. Отклонение содержания этих тиолов от нормы может свидетельствовать о таких тяжёлых заболеваниях, как лейкемия, различные виды рака, болезнь Альцгеймера, синдром Паркинсона и многие другие [1, 2].

Большинство предложенных методик определения данных тиолов основано на электрофоретическом и хроматографическом разделении с различными видами детектирования [3]. Несмотря на достоинства таких методик, применение хроматографических методов требует дорогостоящего оборудования и должной квалификации химика. Более перспективным является применение сенсорных систем – электрохимические сенсоры характеризуются простотой устройства, низкой стоимостью и возможностью их миниатюризации.

Научная новизна настоящего исследования заключается в новом подходе к достижению селективности при вольтамперометрическом определении органических соединений, содержащих несколько функциональных групп на основе направленного синтеза наностуктурированных модификаторов методом послойной химической сборки. Этот подход основан на использовании токов окисления переходного металла или токов окисления-восстановления их оксидов в качестве аналитического сигнала электрохимического сенсора. Величина измеряемых токов связана с химическими процессами, происходящими на поверхности электрода в присутствии серосодержащих аминокислот. С одной стороны возможно комплексообразование с аминогруппами, с другой – образование малорастворимых соединений с тиольной группой.

Целью данного исследования является разработка нового подхода к селективному электрохимическому определению цистеина и глутатиона с помощью сенсоров на основе нанокомпозитных электродов.

Электрохимические исследования проводились с использованием потенциостата-гальваностата P-30I (ООО «Элинс», г. Черноголовка) с трёхэлектродной ячейкой. В качестве рабочих использовались следующие электроды: индий-олово оксидный (ITO) электрод, модифицированный нанокомпозитом Ag^0_x–$AgMnO_2 \cdot nH_2O$, и золотой электрод, модифицированный нанокомпозитом оксида меди (II) и графена, синтезированные методом слой-за-слоем согласно [4, 5]. Электродом сравнения и вспомогательным электродом были хлоридсеребряный и платиновый соответственно.

Вольтамперометрические измерения проводились в 0,1 М растворе сульфата натрия в диапазоне потенциалов от –650 до 650 мВ. Отклик электродов исследовался последовательным увеличением концентрации серосодержащей аминокислоты методом добавок.

На сегодняшний день было исследовано поведение цистеина на указанных выше электродах. В случае электродов, модифицированных нанокомпозитом Ag^0_x–$AgMnO_2 \cdot nH_2O$, на вольтамперограммах наблюдались два пика: анодный при +190 мВ и катодный при –180 мВ, что соответствует окислению металлического серебра и восстановлению соединения серебра с цистеином. Линейный диапазон зависимости тока пиков от концентрации аналита лежит в интервале $1 \cdot 10^{-10}$–$2 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-9}$–$1 \cdot 10^{-8}$ М.

Для электродов, модифицированных нанокомпозитом CuO и графена, на вольтамперограммах также присутствовали два пика: анодный при –10 мВ и катодный при –410 мВ, что соответствует окислению меди и восстановлению комплекса меди с цистеином. Линейность зависимости тока пиков от концентрации цистеина наблюдается в интервалах $1 \cdot 10^{-10}$–$2 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-9}$–$1 \cdot 10^{-6}$ М.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модификаторы, содержащие серебро и медь, способствуют высокочувствительному определению цистеина за счёт комплексообразования и образования малорастворимых соединений данных металлов с аналитом.

Исследования проводились с использовани-

ем оборудования ресурсного образовательного центра по направлению химия научного парка СПБГУ.

Список литературы

1. *Lee P.T., Compton R.G. // Analytical Sciences, 2015.– 31.– 7.– 685–691.*
2. *White P.C., Lawrence N.S., Davis J., Compton R.G. // Electroanalysis, 2002.– 14.– 2.– 89–98.*
3. *Isokawa M., Kanamori T., Funatsu T., Tsunoda M. // Journal of Chromatography B., 2014.– 964. 103–115.*
4. *Kodintsev I., Tolstoy V., Lobinsky A. // Materials Letters, 2017.– 196.– 54–56.*
5. *Kodintsev I., Reshanova K., Tolstoy V. // AIP Conference Proceedings, 2016.– 1748.– 040005.*

ЭКСПРЕССНОЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМАРТФОНА

Э.В. Уразов
Научный руководитель – д.х.н. профессор М.А. Гавриленко

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

Ионы тяжелых металлов (ИТМ) являются одним из опасных загрязнителей и представляют собой растущую экологическую проблему, которая затрагивает различные объекты окружающей среды. Основные источники ИТМ – бытовые изделия, промышленные стоки, горные работы и сжигание твердых отходов. Обнаружение ИТМ является важной задачей из-за негативного воздействия на здоровье человека. Более того, значительная проблема, связанная с экологической химией, заключается в том, что бактерии, живущие в окружающей среде, превращают ионы металлов в биоорганические токсины, которые концентрируются через пищевую цепь в тканях рыб и растений

Колориметрические оптоды для тест-методов анализа произвели революцию в области исследований и обнаружения токсичных или, наоборот, полезных веществ и витаминов вследствие простоты применения, мобильности и миниатюризации [1–4]. Для определения концентраций тяжелых металлов в структуру оптода необходимо иммобилизовать комплексообразующий реагент. Методика иммобилизации различных сложных реагентов описана в [1].

Однако разработка и изготовление функциональных устройств для интерпретации их аналитического сигнала остаются сложными и дорогостоящими. Системы распознавания изображений на основе смартфонов с использованием прозрачных и непрозрачных оптодов при экспресс-тестировании потенциально могут стать решением данной проблемы.

Разработано мобильное приложение распознавания оптических моделей цветообразования на основе смартфонов для колориметрического анализа с использованием прозрачных полиметакрилатных оптодов. Распознавание происходит с использованием алгоритма, основанного на разности яркости между областью референции и областью обнаружения изображения оптода с использованием приложения обработки изображений для Android.

Изображение оптода получено на смартфонах Samsung Galaxy различных модификаций и проанализировано разработанным приложением для обработки изображений. Полученное изображение показано на экране для кадрирования изображения и выбора участка для последующей обработки. Затем изображение интерпретируют как набор количественных показателей цветометрии и анализируют с помощью алгоритма вычисления суммарного показателя цвета RGB и опорного канала RGB. Наконец, результирующий показатель RGB определяют вычитанием усредненных значений RGB канала относительно эталонного изображения, что позволяет реализовать цветодиффузионную модель.

Характеристика корреляции между цветом оптода и RGB изображения достигается путем оценки значений RGB каждого канала на графике относительно их суммы, что характеризует общий цвет колориметрического оптода. Базовая линия от изображения белой подложки

использовалась в качестве эталона, относительный вклад значений RGB для каждого канала определяют как разность между значениями оцифрованного показателя канала и подложки. Результат показывает, что относительный вклад RGB пропорционален цветовому тренду, соответственно концентрации иона металла в исследуемом образце.

Список литературы

1. *Гавриленко Н.А. Полиметакрилатные колориметрические сенсоры. // Ионы металлов.– СПб.: ХимИздат, 2016.– 143с.*
2. *Gavrilenko N.A., Volgina T.N., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor for determination of thiocyanate in fossil and drill waters // Mendeleev Communication, 2017.– T.27.– №6.– C.635–636.*
3. *Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое иодометрическое определение нитрита и селена (IV) с использованием полиметакрилатной матрицы // Журнал аналитической химии, 2017.– Т.72.– №5.– С.546–550.*
4. *Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Novel colorimetric sensor for determination of low molecular heparin // Mendeleev Communication, 2017.– V.27.– №4.– P.419–420.*

ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛАНТАНОИДОВ КРЕМНЕЗЕМОМ, ПОСЛОЙНО МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И АРСЕНАЗО III

Ю.Д. Хилло, О.В. Буйко, Н.С. Кузьмин
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

Сибирский Федеральный университет
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, bujko_olga@mail.ru

Благодаря уникальным химическим и физическим свойствам редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в различных областях промышленности: в металлургии, машиностроении, радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, химической промышленности. Редкоземельных элементы относятся к рассеянными элементами, поэтому актуальным является концентрирование, отделение их от сопутствующих элементов и определение в различных природных и техногенных объектах.

Сорбционный метод разделения и концентрирования позволяет сконцентрировать микрокомпоненты на небольшой массе сорбента и отделить их от сопутствующих макрокомпонентов.

В данной работе в качестве сорбента предложено использовать кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и арсеназо III. Выбор арсеназо III, обусловлен тем, что это хорошо исследованный реагент, образующий прочные интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения с РЗЭ, и широко используемый для их фотометрического определения.

При разработке комбинированных методик, включающих концентрирование РЗЭ из больших объемов растворов и последующей их десорбции с определением в растворе атомно-спектроскопическим или масс-спектрометрическим с

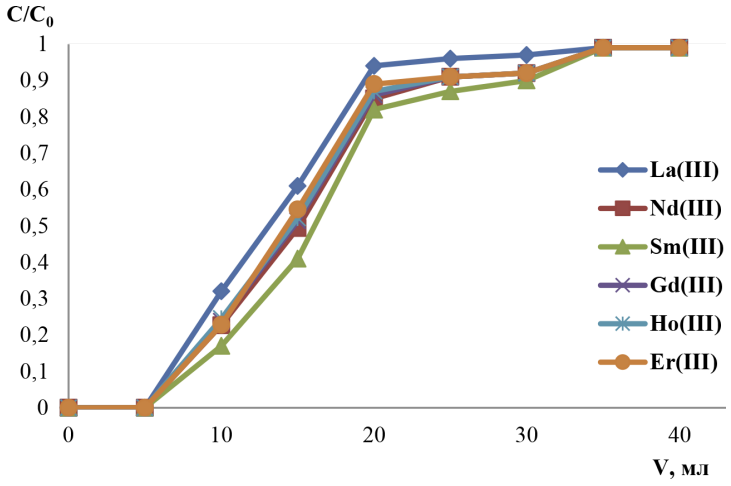


Рис. 1. *Динамические выходные кривые сорбции ионов La (III), Nd (III), Sm (III), Gd (III), Ho (III), Er (III) (C_{Me} = 2 мкг/мл, m_c = 0,1 г, υ = 1 мл/мин, pH 5)*

ИСП методом предпочтительным является динамический режим концентрирования.

В статическом режиме концентрирования время установления сорбционного равновесия при извлечении La(III) кремнеземом, модифицированным арсеназо III не превышает 10 мин. Количественное извлечение La(III) достигается в диапазоне pH 3–8.

В динамическом режиме оптимальная скорость пропускания раствора, содержащего ионы РЗЭ, через колонку, заполненную кремнеземом модифицированным арсеназо III, составляет 2 мл/мин.

На рис. 1 приведены динамические выходные кривые сорбции ионов лантаноидов.

Полная динамическая емкость кремнезема, модифицированного арсеназо III, по La(III) и Sm(III) составила ~8 мкмоль/г. Поверхностная концентрация арсеназо III на кремнеземе, обработанном ПГМГ, составляет ~9 мкмоль/г. Сопоставление количества сорбированного иона металла с поверхностной концентрацией реагента позволяет предположить стехиометрию комплекса на поверхности сорбента Me : L 1 : 1, что хорошо коррелируется с литературными данными.

Ионы лантаноидов количественно (99%) десорбируются с поверхности кремнезема, модифицированного арсеназо III, 1–2 М растворами HCl и HNO_3, при скорости их пропускания 1 мл/мин.

Динамическое концентрирование ионов РЗЭ с использованием кремнезема, послойно модифицированного ПГМГ и арсеназо III, опробована при анализе РЗЭ в лигнитах с последующим масс-спектроскопическим с ИСП определением. Правильность полученных результатов подтверждена независимым атомно-эмиссионным с ИСП методом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00105.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ БИОАНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Е.П. Христунова, К.А. Галдецкая, Е.В. Дорожко
Научные руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Металлические наночастицы (НЧ) имеют уникальные физические и химические свойства, существенно отличающиеся от свойств этих же веществ в макромасштабе. Благодаря превосходной проводящей способности и большей площади поверхности, НЧ представляют особый интерес в науке [1]. Эти уникальные свойства металлических НЧ и их способность связываться с биомолекулами, обеспечивают отличные перспективы для разработки высокочувствительных и селективных электрохимических иммуносеносоров, которые могут быть применимы для медицинских и биоаналитических целей [2]. Известно, что белки могут связываться с НЧ самопроизвольной адсорбцией или ковалентным связыванием [3], что может привести к концентрационной сорбции НЧ серебра на поверхности белка и увеличению чувствительности их определения в анализируемых объектах.

В этой работе были исследованы два метода модификации наночастиц серебра для получения биоконъюгатов с наилучшей возможной активностью. Эти биоконъюгаты могут использоваться в качестве аналитического инструмента для медицинских диагностических целей, позволяющих количественно выявлять антитела против вируса клещевого энцефалита. В качестве модельного белка, был выбран бычий сывороточный альбумин (БСА). Модельный раствор БСА был приготовлен в фосфатном буферном солевом растворе pH = 7,4.

На начальном этапе НЧ серебра сферической формы синтезировали путем химического восстановления из нитрата серебра. В случае с ковалентным связыванием НЧ были модифицированы парамеркаптобензойной кислотой, для активации –COOH группы использовали N-гидроксисукцинимид и 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид [4]. Метод спонтанной адсорбции включал в себя стадию инкубирования НЧ серебра с белком без использования сшивателей. Биоконъюгаты полученные по двум методикам были очищены от низкомолекулярных соединений центрифугированием при 8000

об/мин два раза, осадок был ресуспензирован в деонизированной воде. Подготовленные биоконъюгаты и НЧ были охарактеризованы методом УФ/Вид с-спектроскопией (рис. 1). В качестве раствора сравнения использовалась деонизированная вода.

При ковалентном связывании НЧ серебра с белком может быть получено большее количество модифицированных наночастиц серебра, чем при спонтанной адсорбции. Это отражено в увеличении спектра поглощения модифицированных НЧ серебра, полученных ковалентным связыванием в отношении спектра НЧ серебра, полученных спонтанной адсорбцией. Результаты исследования важны для увеличения предела обнаружения антител против вируса клещевого энцефалита.

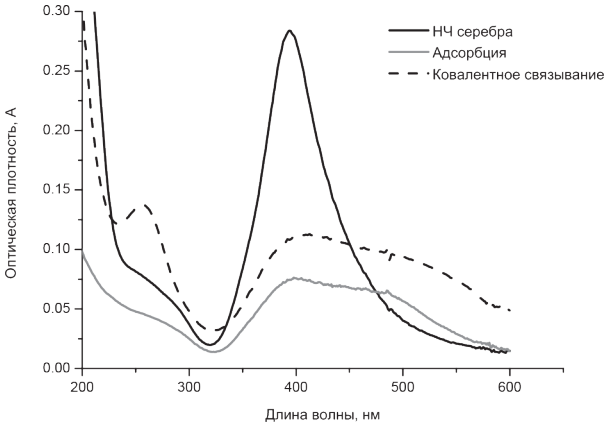


Рис. 1. *Спектры поглощения наночастиц серебра (0,25 ммоль/л) и их биоконъюгатов, полученные двумя методами модификаций, длина оптического пути 0,1 см*

Авторы выражают особую благодарность Дорожко Е.В., без её поддержки и консультаций было бы невозможно провести это исследование.

Список литературы

1. *Mody V.V., Siwale R., Singh A., Mody H.R. // J Pharm Bioallied Sci., 2010.– V.2.– P.282–289.*
2. *Ansari A.A., Alhoshan M., Alsalhi M.S., Aldwayyan A.S. // Sensors, 2010.– V.10.– P.6535–6581.*
3. *Bhakta S.A., Evans E., Benavidez T.E., Garcia C.D. // Anal. Chim. Acta., 2015.– V.872.– P.7–25.*
4. *Jafarzadeh N., Rasaee M.J., Gilany K., Malekfar R. // Adv. Biores., 2016.– V.7.– P.76–81.*

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 И SiO_2, ПОЛУЧЕННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫМ СИНТЕЗОМ В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ АОТ

Н.О. Шапаренко
Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. ИНХ СО РАН А.И. Булавченко
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090 Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, nikshapar@mail.ru

Нанохимия и нанотехнологии в последнее время бурно развиваются. Особенно стоит отметить прогресс в развитии коллоидной нанохимии. Это связано с тем, что органозоли наночастиц со стабильной структурой являются очень перспективными материалами [1]. Орагнозоли наночастиц оксидов представляют большой интерес в связи с тем, что они имеют развитую поверхность, что позволяет их применять для получения новых наноматериалов в различных областях, таких как катализ, медицина (доставка лекарств), биосенсорика, оптоэлектроника [2].

Стоит отметить, что в золях наночастицы «свободны», то есть не связаны между собой коагуляционными контактами. Вследствие этого, при применение таких золей для формирования наноматериалов, обеспечивается наиболее равномерное распределение наночастиц в фазе композитного материала. Именно в золях в полной мере проявляется основное «полезное» свойство наносостояния вещества – размерный эффект [3].

Среди огромного числа различных методов синтеза наночастиц стоит отметить мицеллярный синтез. В последнее время он является наиболее распространённым, но в то же время остаётся очень перспективным, особенно для синтеза наночастиц в диапазоне размеров 5–200 нм. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в таких методах синтеза применяются в качестве мицеллообразователя и стабилизатора микроэмульсии, чаще всего применяется

анионное ПАВ бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), которое помимо отличных мицеллообразующих и солюбилизационных способностей, является также известным «заряжающим» ПАВ [4]. Преимуществом мицеллярного синтеза является возможность получения стабильных органозолей с узкой функцией распределения наночастиц по размерам. Но стоит отметить, что существует проблема низкой концентрации полученных органозолей и большая концентрация ПАВ-стабилизатора. Поэтому при микроэмульсионном синтезе для получения высококонцентрированных органозолей необходимо вводить дополнительные стадии концентрирования и очистки. Отличным способом концентрирования, а также разделения наночастиц является электрофорез.

Данная работы была проведена с целью синтезировать стабильные органозоли наночастиц TiO_2 и SiO_2 и провести их характеризацию, определив размер и подвижность. Также целью работы было показать возможность концентрирования наночастиц TiO_2 и отделения их от избытка АОТ с помощью применения неводного электрофореза в ячейке конденсаторного типа с плоскопараллельными электродами.

Гидролизом тетраизопропилтитаната (TIPT) и тетраэтилортосиликата (TEOS) в микроэмульсиях АОТ в декане были получены стабильные органозоли наночастиц TiO_2 и SiO_2. Полученные наночастицы были охарактеризованы методами динамического рассеяния света (DLS) для определения размера частиц и фазового анализа рассеяния света (PALS) для определения электрокинетического потенциала (ξ-потенциал). Эффективный гидродинамический диаметр наночастиц TiO_2 увеличивался с ростом содержания воды от 15 до 220 нм, а у наночастиц SiO_2 от 20 до 52 нм, соответственно. ξ-потенциал для наночастиц TiO_2 изменялся от –6 до 18 мВ с перезарядкой поверхности наночастиц TiO_2 при 0,45 об.%, а для SiO_2 от –5 до 6 мВ, соответственно.

По разработанной ранее нами методике концентрирования наночастиц серебра и золота [5] в электрофоретической ячейке конденсаторного типа с плоскопараллельными медными электродами удалось сконцентрировать и наночастицы TiO_2 с диаметром от 60 до 225 нм. Также удалось провести разделение наночастиц разного размера (30 и 250 нм наночастицы TiO_2) и заряда. Лазерным и спектрофотометрическим сканированием межэлектродного пространства *in situ* показано, что в процессе электрофореза формируется резкая граница раздела между рафинатом и слоем движущихся наночастиц диоксида титана.

Список литературы

1. *Grayfer E.D., Kozlova M.N., Fedorov V.E. // Adv. ColloidInterface Sci., 2017.– http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.014.*
2. *Nooney, R., O'Conell, C., Shibsekhar, R. etal., Sens. Actuators, B., 2015.– 221.– 470.*
3. *Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Успехи химии, 2016.– Т.85.– С.1297.*
4. *F. Beunis, F. Strubbe, K. Neyts, A.R.M. Verschueren, Appl. Phys. Lett., 2007.– 90.– 182103; D.P.J. Barz, M.J. Vogel, P.H. Steen, Langmuir., 2010.– 26.– 5.*
5. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N. // J. Phys. Chem. C., 2008.– V.112.– P.16365–16369.*

Подсекция 3.1 Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

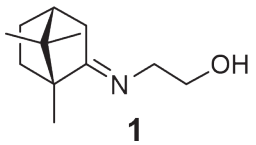
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ И УСТАНОВЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТАБОЛИТОВ КАМФЕЦИНА, НОВОГО ПРОТИВОВИРУСНОГО АГЕНТА НА ОСНОВЕ КАМФОРЫ

А.Д. Рогачев[1,2], О.И. Яровая[1,2], А.Г. Покровский[2], Н.Ф. Салахутдинов[1,2]

[1]Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

[2]Новосибирский государственный университет
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, rogachev@nioch.nsc.ru

Одной из актуальных задач современной науки является поиск новых физиологически активных веществ для создания лекарственных препаратов, в частности, обладающих противовирусными свойствами. Так, в Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН ранее было получено производное камфоры (1), проявившее выдающуюся активность против вируса гриппа [1]. Это вещество, названное камфецином, в настоящий момент проходит стадию доклинических испытаний.



1

Схема 1.

В данном докладе представлены результаты разработки методики определения количественного содержания камфецина (1) в цельной крови крыс для изучения фармакокинетики данного соединения. Разработанная методика заключается в отборе у животного микроколичеств крови (20–50 мкл), нанесении ее на специальный бумажный носитель и высушивании. Данный метод, получивший название метода сухого пятна крови (*dried blood spot*, DBS), позволяет проводить исследования с отбором минимальных количеств крови. Из-за малой кровопотери животное остается живым в течение продолжительного времени, достаточного для проведения фармакологических исследований, что позволяет проводить испытания на меньшем количестве животных и получать более достоверные данные. Преимуществами использования DBS также являются простота отбора проб, возможность длительного хранения взятых образцов, простая процедура пробоподготовки, заключающаяся в обычной экстракции бумажного диска и анализе образца. Использованного описанного подхода с применением высокочувствительного масс-спектрометра SCIEX 6500 QTRAP позволил построить калибровочную прямую в диапазоне концентраций соединения **1** от 50 до 2500 нг/мл в цельной крови. Разработанная методика была использована для анализа фармакокинетики вещества при внутривенном и пероральном введении [2].

Крайне важным аспектом при разработке новых лекарственных средств, является выявление основных метаболитов изучаемого биологически активного соединения. Нами были проведены работы по поиску и установлению строения основных метаболитов камфецина **1**. Для этого были проведены эксперименты на группе из 6 животных, которым давался камфецин внутрижелудочно в дозе 100 мг/кг. Перед введением, а также после введения вещества у животных были собраны образцы мочи, время отбора составляло 3, 6, 8 и 24 часа после введения камфецина. Для поиска метаболитов соединения **1** был проведен анализ образцов мочи жи-

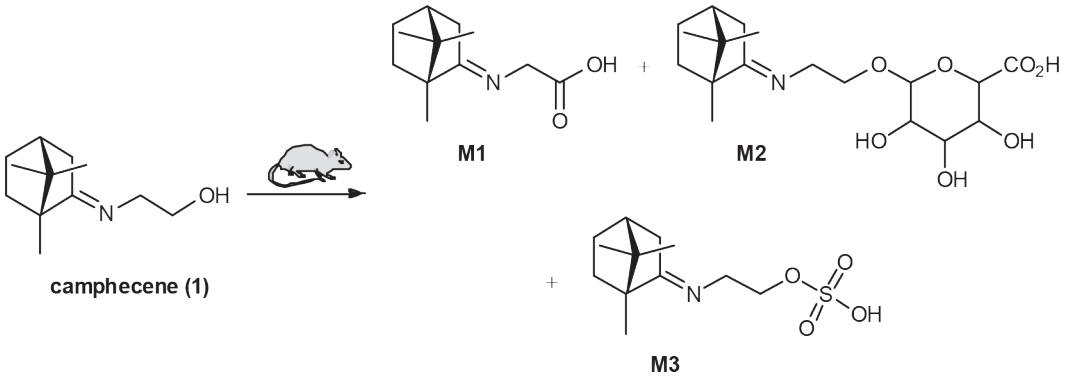


Схема 2.

вотных методом ВЭЖХ/МС в режиме полного скана (+Q1). Хроматограммы образцов, взятых до введения вещества, сравнивали с хроматограммами образцов, взятых через 6 часов после введения, в результате чего были обнаружены соединения, отсутствующие в «холостых» образцах и предположительно являющиеся метаболитами камфецина. Изучение масс-спектров распада молекулярных ионов, а также анализ соединений методом масс-спектрометрии высокого разрешения показал, что основными метаболитами камфецина **1** являются кислота (**M1**), глюкуронид (**M2**) и сульфат (**M3**).

Список литературы

1. *Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Shernyukov A.V., Gatilov Yu.V., Razumova Yu.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Pokrovsky A.G., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. // Eur. J. Med. Chem., 2015.– V.105.– P.263–273.*
2. *Rogachev A.D., Yarovaya O.I., Ankov S.V., Khvostov M.V., Tolstikova T.G., Pokrovsky A.G., Salakhutdinov N.F. // J. Chrom. B., 2016.– V.1036–1037.– P.136–141.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗИМАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ХЛЕБОПЕКАРНЫХ ДРОЖЖЕЙ

Х. Батжаргал, А.П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А.П.Чернова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, batjargalkhaliuna@gmail.ru

В настоящее время хлебопекарная промышленность является одним из социально значимых отраслей современного сельскохозяйственного производства. Так, крупные хлебопекарские заводы производят около 71% продукта от общего объёма, пекарни в супермаркетах – 14% (с тенденцией роста до 20% к 2018 г.), небольшие пекарни – 12% (с тенденией роста до 16% к 2018 г.) и прочие – 3% [1]. Таким образом, контроль качества хлебопекарной продукции является актуальным.

Основными ингредиентами для хлебобулочных изделий являются сухие хлебопекарные дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, жизнеспособность которых определяется скоростью сбраживания глюкозы и сахарозы (зимазная активность) и мальтозы (мальтазная активность).

Целью нашей работы являлась определение зимазной активности сухих хлебопекарских дрожжей.

В качестве объекта исследования были выбраны сухие хлебопекарские дрожжи марок «Саф-момент» (Франция), «Dr. Oetker» (Германия) и «Трапеза» (Россия), которые наиболее популярны на рынке.

Зимазную активность сухих хлебопекарских дрожжей определяли манометрическим (согласно ГОСТ 171-81) [2], поляриметрическим [3] и хрононкондуктометрическим методами [4]. Согласно данным методам, качество хлебопекарских дрожжей определяется в диапазоне от хорошего до удовлетворительного, в

Таблица 1. Показатели зимазной активности и качество хлебопекарских дрожжей

Дрожжевой препарат	Манометрический метод		Поляриметрический метод	
	Характеристика	Качество	Характеристика	Качество
Саф-Момент	10 см^3 CO_2 выделяется через 15 минут	Хороший	Глюкоза: 35 < 37 < 55 Сахароза: 35 < 43 < 55	Хороший
Трапеза	10 см^3 CO_2 выделяется через 30 минут	Хороший	Глюкоза: 3,15 ≤ 15 Сахароза: 35 < 53 < 55	Неудовт./хороший
Д-р Оеткер	10 см^3 CO_2 выделяется через 20 минут	Хороший	Глюкоза: 15 ≤ 15 Сахароза: 35 < 45 < 55	Неудовт./хороший

зависимости от скорости сбраживания субстрата [2, 3]. В первом методе измеряли количество выделившегося углекислого газа в ходе сбраживания субстрата за определенный промежуток времени. В качестве метода сравнения использовали поляриметрический метод, где фиксировали изменение концентрации субстрата по углу поляризации. В третьем методе определяли концентрацию растворенного углекислого газа от времени.

Результаты по зимазной активности сухих хлебопекарских дрожжей представлены в виде таблицы.

В ходе работы было установлено, что исследуемые дрожжевые препараты отличаются по показателям зимазной активности и характеризуются различными показателями качества для дрожжевых препаратов «Трапеза» и «Д-р Оеткер». Дрожжи марки «Саф-Момент» является хорошего качества по двум методам. В настоящий момент это говорит, что сложно дать однозначную характеристику по качеству дрожжей.

Список литературы

1. *Старкова О.Я. Бюджетная поддержка развития сельского хозяйства. «Современные научные исследования в области финансов, денежного обращение и кредитных отношений», НОО «Профессиональная наука», 2016.– С.38–42.*
2. *Т.П. Слюсаренко Лабораторный практикум по микробиологии пищевых производств.– М.: «Легкая промышленность», 1984.*
3. *Абрамова И.М., Чередниченко В.С., Рухляда А.П., Пискарева Е.Н. Поляриметрический метод определения активности хлебопекарных дрожжей и его значение в повыпении эффективности использования дрожжей // Тезисы.– Череповцы, 1991,– Т.П.– С.128.*
4. *Батжаргал Х., Чернова А.П. Определение зимазной активности хлебопекарных дрожжей хронондуктометрическим методом / Химия и химическая технология в XXI веке , 2017.*

АДРЕСНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ ДЛЯ МРТ ДИАГНОСТИКИ ОПУХОЛЕЙ

О.Я. Брикунова[1], А.Г. Першина[1,2], В.В. Иванов[2], А.М. Демин[3]

Научный руководитель – к.б.н., доцент А.Г. Першина[1,2]

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

[3]Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 22, osy_23@mail.ru

В настоящее время интерес к созданию адресных наноматериалов, на основе магнитных наночастиц, крайне велик. Использование подобных наноматералов имеет громадный потенциал для повышения эффективности диагностики и терапии злокачественных новообра-

зований. Нами был получен функциональный наноматериал на основе наночастиц оксида железа и векторного pH-чувствительного пептида [1]. Данный пептид связывается с клетками только при попадании в среду с pH ниже 7,0, т.е. в условиях формирующихся в опухоли.

Целью настоящей работы было исследовать возможность выявления опухолей методом МРТ с использованием данного наноматериала.

Эксперимент выполнен на ксенографтах аденокарциномы молочный железы человека (MDA-MB231) перевитых мышами линии Scid. Наноматериал в натрий-фофсфатном буфере (PBS) вводили животным внутривенно, животным контрольной группы вводили эквивалентный объем PBS. МРТ сканирование проводили на высокопольном томографе Bruker Biospec 117/16.

Через 40 часов после внутривенного введения наноматериала на Т2-взвешанных изображениях опухолей наблюдали подавления сигнала на 28±6%. Накопление наночастиц в опухолях было подтверждено данными гистологического анализа срезов с окрашиванием по Перлсу. Согласно данным анализа образцов опухолей феррозиновым методом, показано, что в опухолях животных после введения наноматериала концентрация железа была достоверно выше, чем в образцах, полученных от животных контрольной группы.

Таким образом, на модели экспериментальной опухоли молочной железы человека (ксенографт) показано, что адресный наноматериал, на основе наночастиц оксида железа и векторного pH-чувствительного пептида, накапливается в опухоли, может быть визуализирован методом МРТ и является перспективным для создания препарата для диагностики опухолей.

Список литературы

1. *Demin A.M., Pershina A. G., Nevskaya K. V., Efimova L. V et al.. Correction: pHLIP-modified magnetic nanoparticles for targeting acidic diseased tissue // RSC Advances, 2016.– V.6.– P.60196–60199.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТНЫХ БИОСОРБЕНТОВ

А.С. Буянкина
Научный руководитель – к.м.н. М.В. Чубик

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

Загрязнения водных объектов неорганическими и органическими веществами являются одними из самых важных проблем охраны окружающей среды.Их решение заключается в поиске эффективных методов очистки водных сред от радиоактивных загрязнений. Ионы урана являются одними из самых распространенных отходов атомной промышленности [1]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для растворимых соединений урана составляет 0,1 мг/л, уран относят к первому классу опасности [2]. В связи с этим актуален вопрос разработки и исследования сорбента, способного эффективно поглощать ионы тяжелых и радиоактивных металлов и при этом иметь относительно низкую стоимость.

Цель работы: исследование активности биосорбента на основании анализа изотермы сорбции.

Исследования композитного биосорбента (мицелий плесневого гриба *Aspergillus niger* и наночастицы железа Fe_2O_3) проводили по отношению к водным модельным растворам уранила азотнокислого с различной исходной концентрацией ионов урана. Время выдержки с композитным биосорбентом составило 4 часа. Остаточную концентрацию урана измеряли на спектрофлюориметре «Флюорат-02-2М».

На рисунке 1 представлена изотерма сорбции, построенная по экспериментальным данным. Из графика видно, что изотерма монотонно возрастает с увеличением концентрации ионов урана. Почти горизонтальный участок, который соответствует относительно высоким концентрациям катионов UO_2^{2+}, отвечает поверхности сорбента, полностью насыщенным

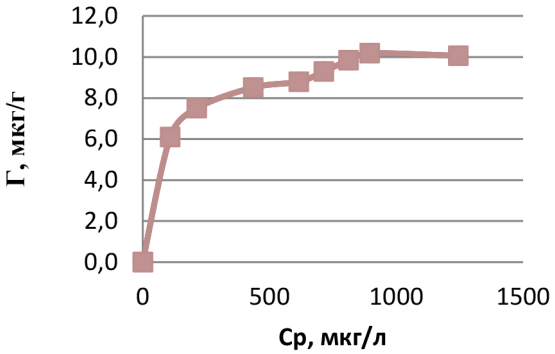


Рис. 1. *Изотерма сорбции уранила азотнокислого композитным биосорбентом*

ионами урана. Величина удельной сорбционной способности в этом случае не зависит от равновесной концентрации металла в растворе, что свидетельствует об образовании на поверхности мономолекулярного слоя. Средний участок изотермы соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности сорбента.

С помощью линеаризации уравнения Ленгмюра можно определить предельную величину сорбции Γ_∞, соответствующую полному мономолекулярному покрытию сорбента молекулами сорбата.

Таблица 1. Параметры сорбции

Раствор	Константы уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха	
	Γ_∞	K_s	β	n
$UO_2(NO_3)_2$	10,5	0,01	2,04	0,25

Доказано, что полученная изотерма сорбции принадлежит к изотерме мономолекулярной сорбции Ленгмюра. График изотермы монотонно приближался к некоторому предельному значению, соответствующему полностью заполненному монослою композитного сорбента. Изотерму сорбции можно описать уравнением Фрейдлиха, что позволило отнести сорбцию ионов урана композитным биосорбентом к молекулярной сорбции в статических условиях на пористых сорбентах [3].

Композитный биосорбент активно сорбирует ионы урана из водной среды. Очевидно, это связано со способностью к сорбции уранил-ионов как плесневыми грибами, так и наночастицами. Максимально возможное предельное значение сорбции – 10,5 мг ионов урана на 1 г сорбента.

Список литературы

1. *Кобец С.А., Пузырная Л.Н. Пшинко Г.Н. // Журнал Химия и технология воды, 2012.– Т.34.– С.469–480.*
2. *ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», 2003.*
3. *Михеева Е.В., Пикула Н.П., Карбаинова С.Н. Поверхностные явления и дисперсные системы.– Томск: Изд-во ТПУ, 2008.– 116с.*

ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЖИВОКОСТИ ВЫСОКОЙ МЕТОДОМ НЕКЛАССИЧЕСКОЙ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г. Бямбасурэн, А.П. Чернова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР, А.П. Чернова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tseka_s@yahoo.com

В настоящее время Живокость высокая (лат. *Delphinium elatum*) широко используется в народной медицине [1] в качестве жаропонижающего, обезболивающего, противосудорожного, кровоостанавливающего, противовоспалительного и других свойств. Широкое распространение Живокости высокой обусловлено присутствием в ее составе ценных алкалоидов, флавоноидов и гликоизидов [2]. Наибольший интерес представляют 2 группы дитерпеновых алкалоидов: аконитины (высокотоксичный) и азитины – (менее токсичный). Одним из важных представителей аконитиновой группы алкалоидов является элатин [3]. На основе его разработан препарат «Эла-

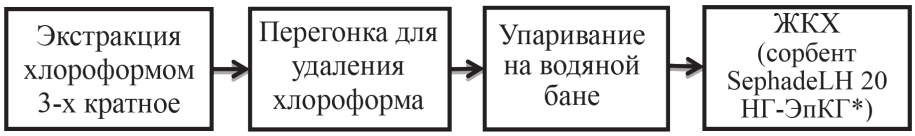


Рис. 1. *Схема выделения алкалоидов из растительного сырья*

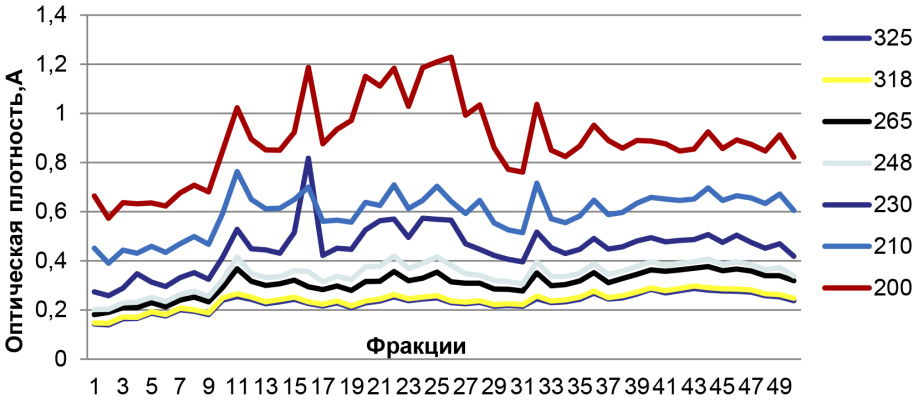


Рис. 2. *Хроматографический профиль разделения суммы алкалоидов на азоэпоксиадсорбенте Sephadex LH-20-НГ-ЭпКГ*

тин», который применяется при повышенном мышечном тонусе, возникшем в результате поражения центральной нервной системы (головного и спинного мозга), а также при инфекционном и послеоперационном поражении спинного мозга. Кроме того, на фармацевтическом рынке существуют другие лекарственные препараты на основе данного растительного сырья: «Кондельфин» (в порошках), «Мелликтин» (в таблетках или порошках), «Дельсемин» (в ампулах) и др. Поэтому разрабатывать методы для выделения и разделения алкалоидов из растительного сырья является актуальным.

Целью нашей работы являлось выделение и разделение алкалоидов из растительного сырья Живокости высокой методом неклассической аффинной хроматографии с помощью жидкостной колоночной хроматографии.

В качестве объекта исследования использовали растительное сырье Живокости высокой, собранной в 40 км от г. Томска на берегу пойменного озера между селом Вершинино и Ярское. Выделение алкалоидов из растительного сырья проводили с использованием метода жидкость-жидкостная экстракция хлороформом. Схема выделения алкалоидов представлена на рисунке 1.

Полученный экстракт алкалоидов разделяли методом неклассической аффинной хроматографии с помощью жидкостной колоночной хроматографии (ЖКХ). В качестве сорбента для ЖКХ использовали азоэпоксиадсорбент Sephadex LH-20-НГ-ЭпКГ (предоставлено сотрудниками КемГУ кафедры фармацевтической химии). Сумму алкалоидов в сырье определяли с использованием УФ/вид-спектрофотометра (Cary 60, Agilent Technologies, 2000) при длине волны 200–800 нм. Результаты УФ-спектрофотометрии представлены в виде профиля (рисунок 2).

Как видно, из хроматографического профиля с помощью азоэпоксиадсорбента Sephadex LH-20-НГ-ЭпКГ получилось разделить сумму алкалоидов на несколько фракций: 10–12, 15–17, 19–23, 24–26, 31–33, 35–37, 43–45, 47–49. Полученные фракции алкалоидов высушивали при температуре 45 °С в течении 3 дней и идентифицировали методами ЯМР и ИК. В настоящий момент алкалоиды переданы в НИИ Фармакологии для определения биологические активности.

Список литературы

1. *Цицин Н.В Атлас лекарственных растений СССР.– М.: Медгиз, 1962.– 702с.*
2. *Яковлева Г.П, К.Ф. Блиновой. Лекарственное растительное сырье.– М.: СпецЛит, 2004.– 289с.*
3. *Нагорняк. Ю.Г. Дисс. Фармакологические свойства извлечений из надземной части Живокости высокой // к.б.н.– Томск: Томский военно-медицинский институт, 2007.– 173с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ДОКСОРУБИЦИНА *in vitro* ИЗ НОВОЙ МУЛЬТИМОДАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (0) ВАЛЕНТНОГГО ДЛЯ ТЕРАПИИ ОНКОЗАБОЛЕВАНИЙ

С.С. Власов, В.В. Куртуков
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, unreal800@gmail.com

В настоящее время для терапии злокачественных новообразований, используются комплексные подходы. Одним из таких подходов является сочетание химиотерапии и термотерапии.

Химиотерапия является одним из основных методов лечения онкологических заболеваний. К сожалению, химиотерапевтические методы обладают большим количеством побочных эффектов. Это связано с тем, что используемые для проведения терапии лекарственные средства, оказывают влияние не только на пораженные, но и на здоровые клетки организма [1].

В результате этого, возрос интерес к исследованиям в области целевой доставки противоопухолевых лекарственных средств.

В последние годы для повышения эффективности химиотерапии, проводят ее сочетание с магнитной гипертермией (МГТ). Вызванное МГТ повышение внутренней температуры оказывает определенное воздействие на раковые клетки [2]. Более того МГТ характеризуется неинвазивностью, что делает ее особенно перспективным в качестве методики нехирургического лечения [3].

В результате всего вышесказанного сочетание различных терапевтических подходов, оказывает существенное влияние на эффективность проводимого лечения.

Таким образом, создание мультимодальных систем для противоопухолевой терапии, которые с одной стороны будут оказывать разнонаправленное влияние на раковые клетки, а с другой обладать минимальным количеством побочных эффектов, в настоящее время является наиболее перспективным направлением.

Целью работы явилось исследование высвобождения доксорубицина in vitro из мультимодальной системы в фосфатном буферном растворе с pH равным 7,4.

Данное исследование позволит сделать вывод о стабильности данной системы в кровеносном русле человека, поскольку используемое значение pH, соответствует значению pH крови.

Высвобождение доксорубицина при данных условиях должно быть минимальным, так как принцип действия мультимодальной системы заключается высвобождении лекарственного средства непосредственно в опухоли.

Методика проведения эксперимента: 60 мг готового препарата суспендировали в 20 мл дистиллированой воды до образования однородной суспензии. Далее полученную суспензию помещали в диализный мешок с размером пор 2 кДа. Мешок заполненный суспензией лекарственного вещества помещали в емкость, содержащую 300 мл фосфатного буфера со значением pH равным 7,4. Эксперимент проводили при постоянной температуре равной 37 °C и интенсивном перемешивании. На протяжении 72 часов, через определенные промежутки времени отбирали аликвоту фосфатного буфера объемом 10 мл. Отобранную аликвоту замещали эквивалентным объемом свежего фосфатного буфера. Полученный образец анализировали на УФ-спектрофотометре при длине волны 480 нм. В качестве сравнения проводили эксперимент со свободным доксорубицином при тех же условиях в течение 24 часов. На рисунке 1 представлены результаты эксперимента.

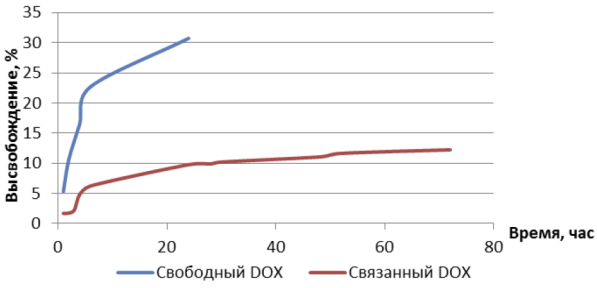


Рис. 1. *График высвобождения связанного и свободного доксорубицина*

В ходе эксперимента было установлено, что высвобождение доксорубицина из мультимодальной системы спустя 72 часа достигло 12,2 %. Исходя из полученных данных, можно

сделать вывод, что при заданных условиях система стабильна и высвобождение доксорубицина наблюдается в минимальных количествах.

Список литературы

1. *Chomoucka J., Drbohlavova J., Huska D., Adam V., Kizek R., Hubalek J. // Pharmacological Research, 2010.– V.62.– №2.– P.144–149.*
2. *Arruebo M., Fernández-Pacheco R., Ibarra M. R., Santamaría J. // Nano Today, 2007.– V.2.– №3.– P.22–32.*
3. *Alphandery E. // Journal of Cancer, 2014.– V.5.– №6.– P.472–479.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКОНЪЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

К.А. Галдецкая[1], Е.П. Христунова[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aleksandrg71@mail.ru

Современная медицина предъявляет все более возрастающие требования к разработке высокоточных методов для быстрой и своевременной диагностики вирусных и онкологических заболеваний, созданию средств профилактики, их минимизации или предотвращения.

Применение наноматериалов открывает принципиально новые возможности в данной сфере.

Огромным потенциалом для биомедицинских применений обладают наночастицы серебра (НЧ). Благодаря своим исключительным свойствам и небольшим размерам они особенно полезны для разработки иммуносенсоров.

Целью настоящей работы является изучение возможности синтеза наночастиц серебра в качестве прямой сигналообразующей метки для электрохимического определения антител к вирусу клещевого энцефалита.

В рамках работы реализуется подбор метода синтеза НЧ серебра, выбор реагента как для стабилизации, так и для «сшивки» их с биологическими молекулами (на примере антител класса lg G).

В качестве исходных веществ для синтеза наночастиц использовались растворы нитрата серебра ($AgNO_3$) и боргидрида натрия ($NaBH_4$).

Был опробован синтез наночастиц серебра по следующей схеме. В предварительно охлажденный раствор $NaBH_4$ (C = 0,002 M; V = 15 мл) по каплям добавляли раствор $AgNO_3$ (C = 0,001 M; V = 5 мл). Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке. В результате получался ярко-желтый раствор коллоидного серебра. Экспериментально была подтверждена возможность стабилизации полученных наночастиц веществами: бычьим сывороточным альбумином (БСА) и цистамином. В первом случае стабилизацию проводили выдерживанием полученных НЧ в 1 % растворе БСА. Отмечено, что такие наночастицы устойчивы к воздействию на них агрессивных сред: гидроксида натрия и азотной кислоты (в концентрациях от до 0,0001 до 0,001 М) и стабильны в течение 30 суток.

В качестве альтернативы был опробован метод прямого синтеза НЧ с одновременной их стабилизацией цистамина гидрохлоридом. За основу был взят метод, опубликованный в работе [1], однако было изменено содержание восстановителя – боргидрида натрия. Наночастицы синтезировали восстановлением нитрата серебра (C = 0,5 M; V = 500 мкл) в присутствии цистамина гидрохлорида (C = 0,5 M; V = 500 мкл).

В качестве реакционной среды использовали диметилформамид (ДМФА). Водные растворы цистамина гидрохлорида и $AgNO_3$ последовательно добавляли к 20 мл ДМФА при перемешивании на ледяной бане. Затем в реакционную смесь по каплям вводили раствор $NaBH_4$ (C = 0,21 M; V = 170 мкл). НЧ серебра, полученные данным способом, нестабильны.

Таким образом, в качестве стабилизатора НЧ серебра был выбран бычий сывороточный альбумин. В дальнейших исследованиях планируется ковалентно «сшить» НЧ серебра, стабилизированные БСА, с антителами класса lg G.

Список литературы

1. *Jose M. Oliva et al., Solvent assisted in situ synthesis of cysteamine-capped silver nanoparticles // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2018.– Vol.9.– P.9.*
2. *Hongfang Zhang et al., An ultrasensitive electrochemical immunosensor for the detection of human immunoglobulin G-based on Ag@ BSA microspheres // Royal society of chemistry, 2015.– Vol.6.– P.6.*
3. *Kholoud M.M. et al., Synthesis and applications of silver nanoparticles // Arabian Journal of Chemistry, 2010.– Vol.3.– P.135–140.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СКАФФОЛДОВ ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Р.О. Гуляев, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, В.В. Лисина
Научные руководители – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов;
к.ф.-м.н, доцент С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Полимолочная кислота (ПМК) является биодеградируемым полимером широкого спектра применения в современной медицине [1]. Благодаря таким свойствам, как биоразлагаемость и биосовместимость, материалы из ПМК широко используются в производстве таких биомедицинских изделий, как катетеры, коронарные стенты и имплантаты [2]. Однако ряд осложнений возникает из-за химической инертности, высокой гидрофобности и низкой резорбции материалов на основе ПМК [3]. Альтернативным вариантом повышения эффективности такого материала является внедрение в его структуру биополимеров, способствующих росту и дифференцировке клеток [4]. Преимуществами комбинирования ПМК с желатином являются повышение гидрофильности, биосовместимости и увеличение количества реакционно способных групп [5].

Целью настоящей работы является разработка и исследование свойств биодеградируемых скаффолдов из ПМК с поверхностью, модифицированной желатином.

Модифицирование скаффолда проводили с использованием ранее предложенной стратегии «растворитель/нерастворитель» [6, 7].

Полученные скаффолды обладали повышенной гидрофильностью (краевой угол смачивания водой 0°, по сравнению с контрольным образцом из чистой ПМК 128,9°±3,5°). Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что нанесение желатина не приводит к изменению морфологии волокон, склейка и резка волокон не наблюдается, но увеличивает средний диаметр (от 3,95±0,24 нм до 4,53±0,44 нм). Согласно результатам гравиметрии, модифицирование скаффолдов с использованием разработанного метода позволяет наносить порядка 0,6 г желатина на 1 г скаффолда. Коэффициент набухания модифицированных скаффолдов в PBS в 3 раза больше, чем коэффициент набухания контрольного скаффолда, данное свойство позволит в дальнейшем внедрить лекарственные средства. Следствием иммобилизации желатина является уменьшение пористости на 10% по сравнению с контрольным образцом из чистой ПМК, что связано с увеличением диаметра волокон скаффолда в процессе модифицирования. На основании полученных данных были подобраны оптимальные условия модифицирования скаффолдов, концентрация раствора желатина составляет 0,005 мг/мл, при

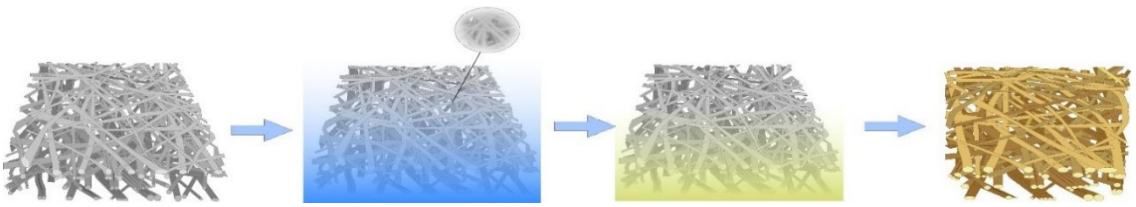


Рис. 1. *Модифицирование скаффолда с использованием стратегии «растворитель/нерастворитель»*

времени выдерживания 5 мин, последующее выдерживание не приводит к статистически значимому изменению физико-химических свойств.

Таким образом, если рассматривать желатин как модельное вещество, то предложенный нами метод модифицирования может использоваться для нанесения белков. Основываясь на литературных данных, предложенный нами метод модифицирования в перспективе может использоваться в тканевой инженерии для стимуляции регенерации поврежденных тканей, а также для контролируемой доставки лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке: РНФ № 16-13-10239.

Список литературы

1. *Tian H. // Prog. Polym. Sci., 2012.– №37.– P.237.*
2. *Uhrich K.E. Biosynthetic Polymers for Medical Applications. Vol.: Elsevier Science, 2016.– P.63.*
3. *Frackowiak J. // Compos Part B-Eng., 2016.– №1.– P.92.*
4. *Liao F. // Mater. Sci. Mater. Med., 2010.– №21.– P.489–496.*
5. *Hou J. // Biomed. Mater., 2012.– №7.– P.441.*
6. *Stankevich K.S. // Mater. Sci. Eng., 2015.– №51.– P.117.*
7. *Goreninskii S.I. // Mates Web of Conferences, 2016.– №01025.– P.79.*

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар, Р.Г. Лаврикова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

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

При синтезе полимолочной кислоты (ПМК) и ее сополимеров важную роль играет выбор катализатора и инициатора. Наиболее распространенным катализатором является $Sn(Oct)_2$ [1] совместно с инициатором, в качестве которого используются спирты. При использовании $Sn(Oct)_2$ в качестве катализатора при полимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) наблюдается образование лактида в качестве побочного продукта реакции [2], что уменьшает выход ПМК.

Цель данного исследования − изучение влияние бетулина на полимеризацию ОМК в условиях МВО.

Синтез проводили в мультимодальном реакторе при р=200 мм.рт.ст. и барботировании азотом.

В качестве инициатора в работе использовали бетулин (см .рис. 1). В ИК-спектре бетулина наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом 3362 $см^{-1}$, которую можно отнести к ОН-группам (рис. 2).

Из данных табл. 1 следует, что в присутствии бетулина полимеризация ОМК в условиях МВО протекает с заметной скоростью при 130 Вт. При 80 Вт реакция полимеризации ОМК в присутствии бетулина и $Sn(Oct)_2$ не протекает. Образцы ПМК изучались с использованием ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии.

В ИК-спектрах образцов ПМК, синтезированных в присутствии 5 и 10 % масс. (см. рис. 3) бетулина, наблюдаются характеристические широкие полосы поглощения с максимумом 3501

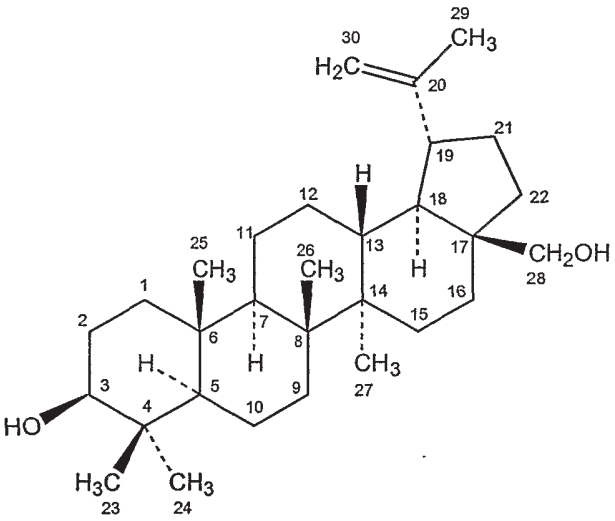


Рис. 1. *Формула бетулина*

Таблица 1. Условия синтеза и физико-химические свойства ПМК

№ п/п	Кат-р/инициатор (0,03 %)	Бетулин (масс. %)	W, Вт	Время реакции, мин	M, Да	Выход продукта, %
1	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	–	280	20	15600	78
2	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	–	130		1870	-
3	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	5	280		11600	95
4	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	1	130		11860	99
5	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	2	130		10300	98
6	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	5	130		9350	97
7	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	10	130		7734	96
8	$Sn(Oct)_2$/бенз.спирт	1	80		1570	–
9	–	1	130		9700	98

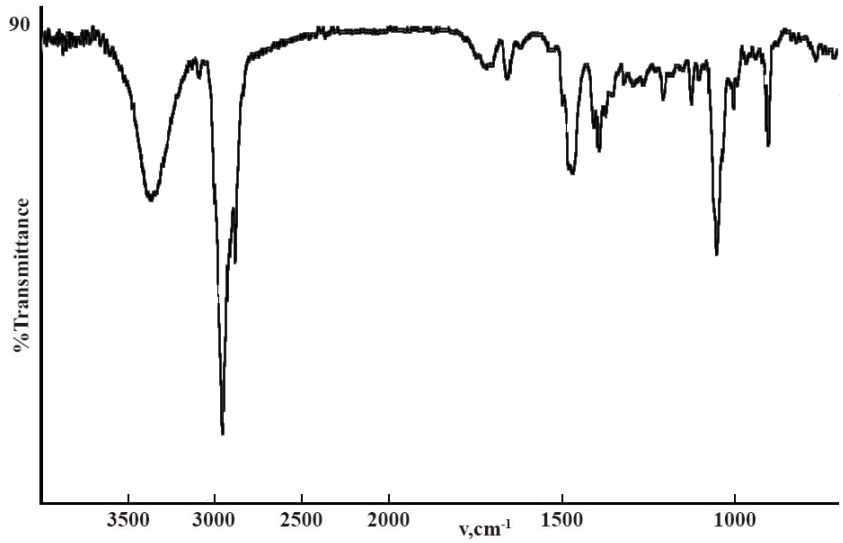


Рис. 2. *ИК-спектр бетулина*

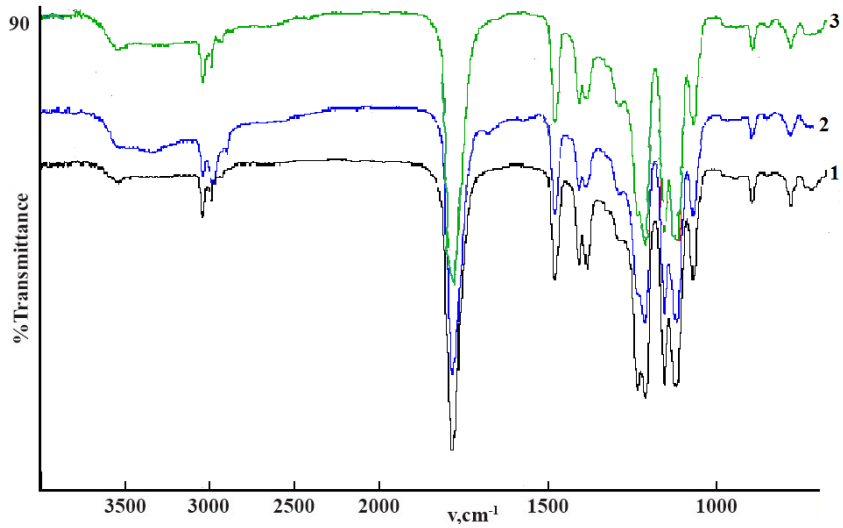


Рис. 3. *ИК-спектры ПМК, синтезированных в присутствии 0,03 %масс. катализатора и бетулина: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 5 (масс.%)*

$см^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям возмущенной водородной связью концевым ОН-группам ПМК. Полосы с максимумом 3300 $см^{-1}$ характеризуют валентные колебания ОН-групп бетулина, возмущенных образованием водородных связей.

Таким образом, введение бетулина в реакционное пространство при полимеризации ОМК увеличивает выход полимера ПМК с 78% до 95–99% и препятствует образованию побочного продукта реакции – лактида.

Список литературы

1. *M. Komorowska-Durka et al., A concise review on microwave-assisted polycondensation reactions and curing of polycondensation polymers with focus on the effect of process conditions Chemical Engineering Journal 264 (2015).– 633–644.*
2. *Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15.– P.97–102.*

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ГРАМИЦИДИНА S

А.А. Дранников[1,2]
Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова[1]

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

[2]АО «ПФК Обновление»
630071, Россия, г. Новосибирск, ул. Станционная 80, a.drannikov@pfk-obnovlenie.ru

Среди антибиотиков, применяемых для лечения заболеваний полости рта, особое место занимает грамицидин S, открытый в 1942 г. [1]. Данный полипептид обладает ярко выраженными бактерицидными свойствами в отношении грамм-положительных бактерий, в меньшей степени проявляет антимикробную активность в отношении грамм-отрицательных микроорганизмов и грибов [2, 3]. Антибиотик уникален также тем, что микроогранизмы не вырабатывают к нему устойчивость, что обусловлено его циклической структурой [3].

Однако, на фармацевтическом рынке практически отсутствуют препараты в жидкой лекарственной форме для местного применения на основе грамицидина S [4]. Возможной причиной данного явления служит низкая растворимость грамицидина S в воде, которая составляет 0,12 мг/л [5].

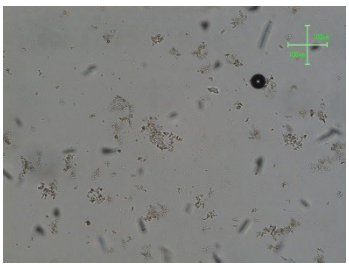
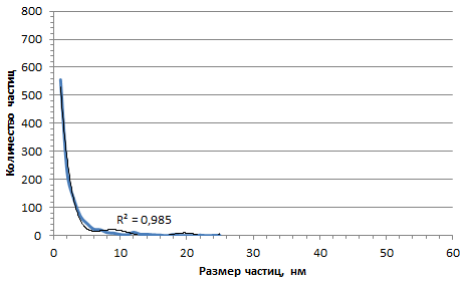
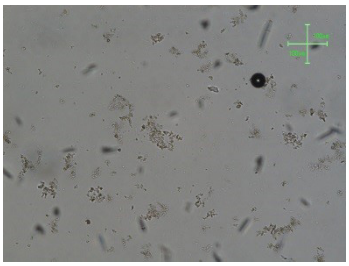
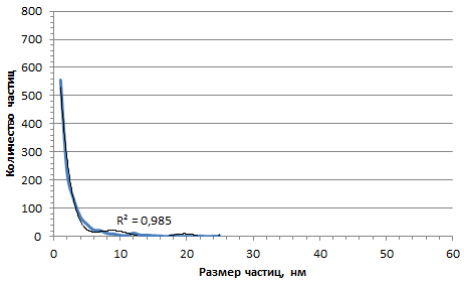
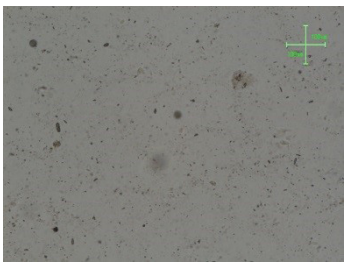
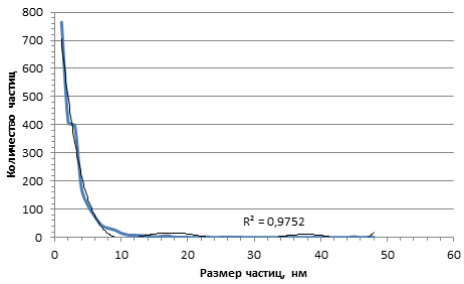
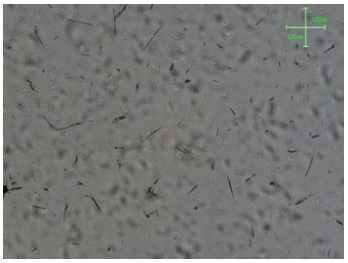
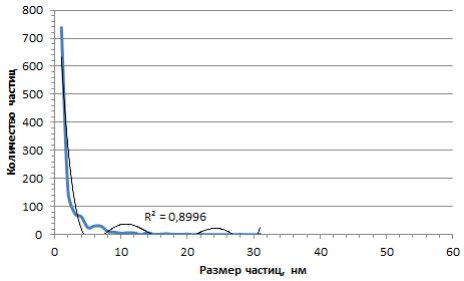
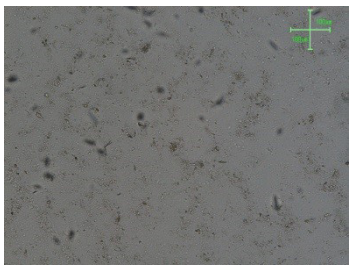
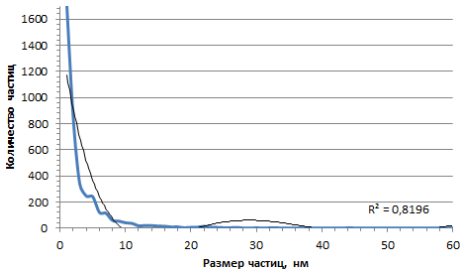
Целью работы была разработка состава для создания жидкой лекарственной формы грамицидина S для местного применения в виде водной суспензии.

Разработка жидкой лекарственной формы поможет увеличить биодоступность лекарственного средства, а также снизить раздражающие свойства лекарственного препарата [6].

В процессе разработки состава был получен ряд суспензий грамицидина S в воде с добавлением различных ПАВ (табл. 1). Методом оптической микроскопии было установлено распределение частиц по размеру. Стабильность полученных суспензий была определена визуально по наличию осадка. Концентрация грамицидина S в каждой суспензии составляла 10 мг/мл.

Таким образом, установлено, что наилучшими стабилизаторами водной суспензии грамицидина S в воде являются Na-карбоксиметилцеллюлоза и β-циклодекстрин, которые обеспечивают наибольшую дисперсность частиц полипептида.

Таблица 1. Результат анализа полученных суспензий

ПАВ	Микрофотография суспензии (приближение 10×)	Распределение частиц по размеру (нм)	Стабильность, ч
–			24
Полиэти-ленгликоль-400 (1 %)			24
Поливинилпирролидон (1 %)			72
Na-карбокси-метил-целлюлоза (1 %)			144
β-циклодекстрин (1 %)			300

Список литературы

1. *Гаузе Г.Ф., Бражникова М.Г. // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунологии, 1943.– №4–5.– С.74–77.*
2. *T. Abraham, et al. // Biochim. Biophys. Acta., 2013.– Vol.1838.– №5.– P.1420–1429.*
3. *J. Swierstra et. al. // Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis., 2016.– Vol.35.– №5.– P.763–769.*
4. *Государственный реестр лекарственных средств*
5. *Юдина Т. П. Дисс. Физиолого-биохимические особенности продуцентов грамицидина S Bacillus brevis subsp. G.-B. и их вариантов.*

канд. хим. наук.– Москва: МГУ, 2002.– 172с.
6. *Гаврилов А.С. Фармацевтическая технология. Изготовление лекарственных препаратов.– М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010.– 624с.*

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ АМИДНЫХ ИЗОСТЕРОВ ГЛИЦЕРОЛИПИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НУКЛЕОЗИДНЫХ ИНГИБИТОРОВ ОБРАТНОЙ ТРАНСКРИПТАЗЫ ВИЧ

М.Н. Жданова, Н.С. Шастина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.С. Шастина

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, zhdanova.m94@bk.ru

Биодоступность лекарственных средств к месту действия всегда являлась важной проблемой в области медицины, но в последние годы в связи с развитием такого вирусного заболевания как ВИЧ-инфекция, проблема стала еще более актуальной. Поэтому особое внимание уделяется разработке новых и модификации уже имеющихся анти-ВИЧ-препаратов, которые могут оказаться эффективнее своих предшественников [1].

Одним из путей решения задачи повышения биодоступности нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы (НИОТ) ВИЧ является создание их пролекарственных соединений на основе веществ липидной природы: жирных кислот, диглицеридов, холестерина и фосфолипидов. Такие соединения сами по себе являются фармакологически неактивными, в организме же они подвергаются ферментативному гидролизу, приводящему к высвобождению фармакологически активного соединения, противовирусного нуклеозида [2].

Ранее в нашей лаборатории был синтезирован ряд липофильных конъюгатов анти-ВИЧ-нуклеозидов (AZT и d4T), которые получали путем их конъюгирования с производными 1,3-диацилглицеринов. Некоторые из них показали высокую антивирусную активность в условиях *in vitro*. Задачей представленной работы является синтез подобных пролекарственных соединений на основе изостерных амидных аналогов 1,3-диацилглицерина с целью повышения их химической и метаболической устойчивости, улучшения фармакологических свойств, так как

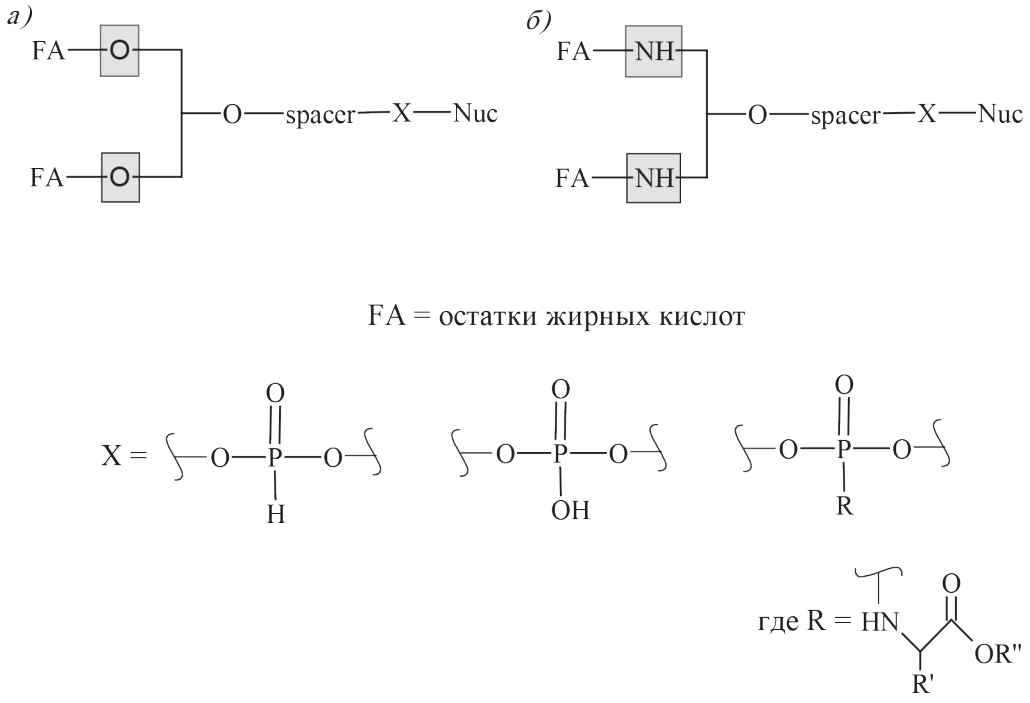


Рис. 1. *Структуры пролекарственных соединений на основе 1,3-диацилдиглицерина (а) и 1,3-диаминопропан-2-ола (б)*

известно, что амидные производные проявляют повышенную устойчивость к химическому и ферментативному гидролизу (рис. 1).

Дизайн новых изостеров представляет собой мощную концепцию медицинской химии, так как этот подход позволяет улучшить свойства уже существующих лекарственных соединений.

Синтез 1,3-дипальмитоиламинопропан-2-ола проводили ацилированием 1,3-диаминопропан-2-ола пальмитоилхлоридом по известной методике [3]. Во второе положение гидрофобной матрицы вводили остаток янтарной кислоты. Для дальнейшего удлинения спейсерной части молекулы проводили этерификацию полученного полуэфира с 1,6-гександиолом. Следующий этап работы заключался в конъюгировании анти-ВИЧ-нуклеозидов с липофильными матрицами через функциональные фосфорные связи с помощью Н-фосфонатного метода.

Все структуры полученных соединений были охарактеризованы данными ^{1}H- и ^{31}P-ЯМР-спектроскопии.

Изучение свойств синтезированных амидных изостеров в модельных буферных и клеточных системах даст возможность выявить препараты с высокой анти-ВИЧ-активностью.

Список литературы

1. *Cihlar T., Ray A.S. // Antivir. Res., 2010.– V.85.– №1.– P.39–58.*
2. *Шастина Н.С., Баранова Е.О., Дьякова Л.Н., Лоншаков Д.В. // Швец В.И. Вестник МИТХТ, 2011.– Т.6.– №2.– С.71–80.*
3. *Mergen F., Lambert D.M., Poupaert J.H., Bidaine A. // Chem. Phys. of Lipids, 1991.– V.59.– №4.– P.267–272.*

ПОЛУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ИЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ УПОРЯДОЧЕННЫХ ОТДЕЛЬНЫХ МИКРОКАМЕР, ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю.А. Зыкова, В.Л. Кудрявцева
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

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

Современные системы доставки лекарственных веществ (СДЛВ), представляющие собой частицы, пленки, пластыри или волокна, предназначены для улучшения терапевтической эффективности активных веществ [1]. Синтетические биодеградируемые полимеры, в частности полимолочная кислота (ПМК) и ее сополимеры, благодаря способности к полной деградации и отсутствию негативного воздействия на организм человека, являются привлекательным материалом для создания таких систем [2].

Одна из проблем получаемых СДЛВ на данный момент – долговременное хранение малых гидрофильных молекул. Вещество либо преждевременно выходит из системы, в некоторых случаях в большом количестве [1, 3], либо методы, обеспечивающие инкапсуляцию водорастворимых лекарственных веществ, требуют длительного времени реализации и значительные материальные затраты [2, 4]. Таким образом, получение СДЛВ относительно простым методом, способной решать данную проблему, представляет значительный интерес.

Предлагаемая система имеет вид пленки микронной толщины, которая может быть введена в организм хирургическим путем.

Целью данной работы являлось получение системы в виде множества упорядоченных отдельных микрокамер из полимолочной кислоты для доставки водорастворимых лекарственных веществ.

Для получения системы полидиметилсалоксановый (ПДМС) штамп, содержащий упорядоченные микролунки [5], погружали в 1 масс.% раствор полимолочной кислоты (Ingeo 4044D, NatureWorks LLC, USA) в хлороформе (Fisher Scientific, UK), извлекали и сушили его до полного испарения растворителя. На ПДМС-штамп/ПМК загружали модельное вещество – водный раствор Родамина В концентрацией 2 мг/мл

(M_w = 479,02 г/моль), а также 2 М раствор NaCl. Последующей микроконтактной печатью плоской поверхностью со слоем ПМК запечатывали ПДМС-штамп/ПМС/Родамин В, ПДМС-штамп удаляли.

Запечатанная система из ПМК, морфологию которой изучили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ESEM Quanta 400 FEG, FEI, USA), представляет множество упорядоченных микрокамер в виде цилиндров. Размеры структуры следующие: диаметр цилиндра 6 мкм, глубина 3 мкм, расстояние между центрами двух соседних 20 мкм. Толщина стенок микрокамер 1,0±0,2 мкм. Вместимость отдельной микрокамеры составляет ~$2{,}5\times10^{-11}$ мл.

Успешная загрузка и сохранение Родамина В в полостях запечатанных микрокамер определили с использованием лазерной сканирующей конфокальной микроскопии.

Кристаллы NaCl кубической формы, образованные после испарения растворителя, наблюдали только внутри микролунок ПДМС-штампа/ПМК при помощи СЭМ. Так как микролунки являются местом, в котором свободная энергия вещества минимальна.

Таким образом, была получена система из ПМК, состоящая из упорядоченных отдельных микрокамер, способная инкапсулировать водорастворимые вещества.

Список литературы

1. *Byung Kook Lee, Yeonhee Yun, Kinam Park PLA Micro- and Nano-Particles // Advanced Drug Delivery Reviews, 2016.– Vol.107.– P.176–191.*
2. *Huayu Tian, Zhaohui Tang, Xiuli Zhuang, Xuesi Chen, Xiabin Jing Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application // Progress in Polymer Science, 2012.– Vol.31.– P.237–280.*
3. *Yusuf Haggag, Yasser Abdel-Wahab, Opeolu Ojo, Mohamed Osman, Sanaa El-Gizawy, Mohamed El-Tanani, Ahmed Faheem, Paul McCarron, Preparation and in vivo evaluation of insulin-loaded biodegradable nanoparticles prepared from diblock copolymers of PLGA and PEG // International Journal of Pharmaceutics, 2016.– Vol.499.– P.236–246.*
4. *P. Kainourgios, E.K. Efthimiadou, L.-A. Tziveleka, G.S. Pappas, N. Boukos, G. Kordas Comparative study of LbL and crosslinked pH sensitive PEGylated LbL microspheres: Synthesis, characterization and biological evaluation // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013.– Vol.104.– P.91–98.*
5. *Meiyu Gai,Johannes Frueh, Tianyi Tao, Arseniy V. Petrov, Vladimir V. Petrov,c Evgeniy V. Shestrikov, Sergei I. Tverdokhlebov and Gleb B. Sukhorukov Polylactic acid nano- and microchamber arrays for encapsulation of small hydrophilic molecules featuring drug release via high intensity focused ultrasound // Nanoscale, 2017.– Vol.21.– №9.– P.7063–7070.*

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЭКСПРЕССИЯ РЕКОМБИНАНТНОГО ПЕПТИДА pHLIP В СОСТАВЕ БЕЛКА – СЛИЯНИЯ С ТИОРЕДОКСИНОМ

И.М. Кабдеш[1]
Научный руководитель – к.б.н., доцент, с.н.с. А.Г. Першина[1,2]

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, ikabdesh@gmail.com

Одним из активно разрабатываемых направлений в области адресной доставки противоопухолевых препаратов является создание систем, способных отвечать на внешний стимул – специфические условия среды, формирующиеся в опухоли, отклонения в концентрации веществ, присутствие определенных ферментов [1]. Данный подход направлен на решение проблем нацеливания, обусловленных гетерогенностью опухолевых клеток. Так для нацеливания используют пониженное значение межклеточной pH в опухоли, низкое содержание кислорода, наличие матриксных металлопротеиназ [2] и др.

pHLIP (*pH low insertion peptide*) – векторный

пептид, чувствительный к изменению pH среды и способный закрепляться в мембране клетки. При локальном закислении межклеточной pH (ниже 7,0) — характерном свойстве многих опухолей — pHLIP меняет свою конформацию и образует специфическую структуру, альфа-спираль, которая встраивается в мембрану клетки и вводит прикрепленное к С-концу пептида pHLIP соединение в цитоплазму. В настоящее время показано успешное использование pH-зависимого пептида (pHLIP), меченного флуоресцентными маркерами [3], радионуклидными метками [4] и наночастицами [5] для выявления опухолей.

На сегодняшний день, пептид преимущественно получают методом химического синтеза. Однако, для масштабирования процесса и наработки больших количеств пептида, содержащего 36 аминокислотных остатков, выгодной альтернативой является микробный синтез с использованием технологии рекомбинантных ДНК.

Целью исследования было получить рекомбинантный pH-зависимый встраивающийся пептид pHLIP в бактериальной экспрессионной системе.

Материалы и методы. Для клонирования пептида был выбран вектор pET32a(+) (Novagen, Дармштадт) и штамм *E.coli* XL1-blue (Евроген, Москва). Процедура клонирования проводилась в соответствии со стандартными методами и протоколами. Рестрикция, дефосфорилирование, лигирование ДНК осуществлялись с использованием коммерческих наборов в соответствии с инструкциями производителя (SibEnzyme, Новосибирск), выделение и очистка плазмиды проводились с использованием наборов «Plasmid miniprep» и «Cleanup standard» соответственно (Евроген, Москва). Экспрессия пептида была осуществлена в штамме *E.coli* Rossetta DE3 pLysS при различных условиях индукции. Слитый белок тиоредоксин (Trx) – pHLIP анализировали с использованием денатурирующего SDS-ПААГ электрофореза по Лэммли. Очистку химерного белка Trx-pHLIP проводили методом металл-хелатной аффинной хроматографии. Химическое отщепление от белка-партнера проводили с использованием BrCN с дальнейшей оценкой эффективности отщепления методом трицин-ПААГ электрофореза.

В результате была получена рекомбинантная плазмида, направляющая синтез пептида pHLIP в бактериальной клетке. Соответствие клонированного фрагмента ДНК ожидаемому подтверждено секвенированием (НИИ медицинской генетики, Томск). Оптимизированы условия экспрессии пептида в составе белка-слияния с тиоредоксином (Trx-pHLIP) в клетках штамма *E.coli* Rossetta DE3 pLysS. Процент выхода слитого белка составил порядка 50% от общей массы синтезируемых белков. Осуществлена очистка слитого белка Trx-pHLIP методом металл-хелатной аффинной хроматографии. Проведено химическое отщепление пептида от белка-партнера путем обработки бромцианом с целью последующей хроматографической очистки пептида pHLIP от белковых примесей.

Список литературы

1. *Karimi et al., Smart micro/nanoparticles in stimulus-responsive drug/gene delivery systems // Chem Soc Rev., 2016.– 45(5).– P.1457.*
2. *Sarkar et al., Matrix metalloproteinase-assisted triggered release of liposomal contents // Bioconjug Chem., 2008.– V.1.– P.57–64.*
3. *Shan L. Cy5.5-labeled pH low insertion peptide (pHLIP) 2009 Aug 8 [Updated 2009 Nov 12]. In: Molecular Imaging and Contrast Agent Database (MICAD) [Internet]. Bethesda (MD): National Center for Biotechnology Information (US); 2004–2013. Available from: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK23623.*
4. *S. Macholl et al., In vivo pH imaging with (99m) Tc-pHLIP // Mol Imaging Biol., 2012.– V.14.– P.725–734.*
5. *L. Yao et al., pHLIP peptide targets nanogold particles to tumors // PNAS, 2013.– V.11.– P.465–470.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛЬДОНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

В.П. Крюковский, О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asmint@mail2000.ru

Одним из важных этапов для проведения допинг-контроля является качественная пробоподготовка биологических объектов. За последние десять лет список запрещенных препаратов существенно расширился, появились новые запрещенные классы соединений, для определения которых требуется разрабатывать и внедрять эффективные методики анализа, это требует исключительно высокой квалификации персонала лабораторий. Определению общего содержания мельдония предшествует пробоподготовка, существенно зависящая от метода его измерения. Цель работы – разработка простых и экспрессных (исключающих озоление) вариантов подготовки проб биологических объектов, для определения общего содержания мельдония методом инверсионной вольтамперометрии.

Из литературных данных известно, что для определения мельдония методом вольтамперометрии пробоподготовку плазмы крови осуществляли путем осаждения белков гепарином с дальнейшим разбавлением пробы электролитом [1].

Разработаны условия выделения мельдония из сложной многокомпонентной матрицы до проведения собственного электрохимического определения с использованием стадии высаливания из пробы сульфатом аммония с последующим центрифугированием.

Нами разработаны основные этапы пробоподготовки биологических материалов для вольтамперометрического определения мельдония. Подготовку проб осуществляли следующим образом: к аликвоте мочи 0,5 мл добавляли 0,5 мл 3 М раствора сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. Центрифугировали 1500–4500 об/мин в течение 5–15 мин. Рабочие условия вольтамперометрического определения разработаны ранее [2].

Оценено влияние основных параметров центрифугирования на количество выделяемого мельдония из органической матрицы. Обработка результатов матрицы планирования двухфакторного эксперимента показала, что оптимальными условиями для пробоподготовки является скорость центрифугирования 1600 об/мин, время центрифугирования 7 минут. Оценку характеристики случайной составляющей погрешности проводили при варьировании внешних влияющих факторов (масса навески, время центрифугирования, объем аликвоты и т.д.) по среднеквадратическому отклонению результатов измерений.

Выяснено, что наиболее существенный вклад оказывает скорость центрифугирования, чем время, эффект взаимодействия влияет слабо. Статистическая обработка результатов эксперимента указывает на адекватность полученной корреляционной зависимости. Полученная зависимость имеет вид $y = 2{,}96 + 1{,}63x_1 + 1{,}31x_2 + 0{,}017x_1x_2$.

Оценку характеристики систематической составляющей погрешности (показатель правильности) проводили методом добавок определяемого вещества в пробу. Результаты проверки правильности доказывают, что систематическая составляющая погрешности определения мельдония не значима на фоне случайного разброса данных.

Данная методика пробоподготовки апробирована при анализе реальных биологических объектов, а именно, мочи спортсменов. У одного спортсмена выявлено содержание мельдония, что подтверждает данные анализа образца в лаборатории WADA. При этом концентрация в моче по результатам анализа на декабрь 2017 значительно ниже, чем на момент анализа в WADA. Установлено, что скорость выведения мельдония различна для каждого организма, и зависит от многих факторов. Дальнейшая работа связана с апробацией разработанной методики на большем количестве объектов.

Список литературы

1. *Ивановская Е.А. и др. // Химико-фармацевтический журнал, 1995.– Т.29.– №3.– С.57–58.*
2. *Цыбикова С.Б., Мезенцева О.Л. // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени проф. Л.П.Кулева, Томск, 2017.– С.238–240.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ

А.А. Ларичева

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alena.lar95@mail.ru

В настоящее время эффективность лекарственных препаратов снижается из-за того, что у многих микроорганизмов формируется резистентность к ним, в связи с этим возникает необходимость синтеза и определения бактериостатической активности новых соединений для производства лекарственных средств [1].

В качестве объектов исследования выбраны азотсодержащие гетероциклические производные алканов. Большой интерес представляет класс азотсодержащих циклических соединений, которые обладают широким спектром биологической активности (как антимикробные, противотуберкулезные и антималярийные препараты) [2].

Целью данной работы является исследование бактериостатической активности азотсодержащих гетероциклических производных алканов, синтезированных по ранее опубликованным методикам [3–4]. Для достижения поставленной цели необходимо определить минимальную подавляющую концентрацию (МПК) исследуемых соединений (мкг/мл), а также установить бактерицидную дозу (количество колониеобразующих единиц, КОЕ).

Исследование проводили методом серийных разведений в жидкой питательной среде. Соединения растворяли в диметилсульфоксиде, затем вносили в бульон. Готовили бактериальную суспензию из суточных культур по стандарту мутности 0,5 по МакФарланду. Инокулюм высеивали в ГРМ-бульон, далее культивировали в термостате при температуре 35–37 °С в течение 20–22 часов. Для учёта результатов пробирки с посевами просматривали в проходящем свете. Рост культуры в присутствии исследуемого вещества сравнивали с отрицательным контролем, содержащим исходный инокулюм и хранящимся в холодильнике. МПК определяли по наименьшей концентрации исследуемых веществ, которая подавляет видимый рост микроорганизмов. Для контроля чистоты культуры проводили пересев на твердую питательную среду [5].

В результате проведенных исследований была изучена бактериостатическая активность к штаммам *Staphylococcus albus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*. Результаты исследований представлены в таблице 1.

После пересева на твердую питательную среду проб, содержащих 1-(1-адамантил)пиразол и 1,6-ди(бензотриазол-1-ил)гексан при мак-

Таблица 1. Чувствительность микроорганизмов к исследованным соединениям методом серийных разведений

Микроорганизмы	МПК, мкг/мл		
	1-(1-адамантил)пиразол	1,4-ди(бензотриазол-1-ил)бутан	1,6-ди(бензотриазол-1-ил)гексан
St. albus	512	1024	1024
E. coli	512	1024	–
Ps. aeruginosa	512	1024	1024
Kl. pneumonia	512	1024	512

симальных концентрациях, жизнеспособных микроорганизмов не было обнаружено. А при пересеве проб, содержащих 1,4-ди(бензотриазол-1-ил)бутан с концентрацией 1024 мкг/мл, были выявлены жизнеспособные бактерии.

Список литературы

1. *Клиническая фармакология.: учебник для вузов / Под ред. В.Г. Кукеса, 4-е издание., перераб. и доп., 2009.– 1056с.*
2. *Органическая химия: учеб. для вузов: В 2 кн. Кн. 2: Специальный курс / Н.А. Тюкавкина, С.Э. Зурабян, В.Л. Белобородов и др.; под ред. Н.А. Тюкавкиной.– М.: Дрофа, 2008.– 592с.: ил.– (Высшее образование: Современный учебник).*
3. *Butov G.M., Mokhov V.M., Parshin G.Y. et al. Russ J Org Chem (2011).– 47.– 150.– https://doi.org/10.1134/S1070428011010210.*
4. *Р.Д. Марченко, А.С. Потапов // Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии: материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых, 11–13 мая 2016 года, Томск.– Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2016.– [С.181–183].– Свободный доступ из сети Интернет. Режим доступа: http://symp.iao.ru/files/symp/docs/doc-00247_ru.pdf#page=181.*
5. *МУК 4.2.1890-04 Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам.*

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ АРЕНДИАЗОНИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛОНАЛА

О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Галонал ((1-фторбензоил)5-фенил-5-этилбарбитуровая кислота)) – лекарственное вещество, обладающее индукцией цитохрома Р450 [1], что свидетельствует о гепатопротекторном эффекте при различных патологиях печени и внепеченочных заболеваниях [2]. Также, как и другие барбитураты, является противоэпилептическим средством, но, в отличие от фенобарбитала, не обладает снотворным эффектом. Нами показана возможность его вольтамперометрического определения с использованием углеродсодержащих электродов без модификации поверхности. Согласно разработанным ранее рабочим условиям [3], линейный диапазон градуировочной зависимости составляет $2 \cdot 10^{-6}$–$2 \cdot 10^{-4}$ мг/дм^3, предел обнаружения $2 \cdot 10^{-7}$ мг/дм^3. Проверка правильности разработанных условий определения проводилась методом «введено-найдено» на таблетированной форме лекарственного препарата «Галонал». Погрешность определения не превышала 18%.

Для увеличения чувствительности методики была проведена оценка возможности применения модифицированных тозилатами арендиазония (АДТ) игольчатых стеклоуглеродных электродов (СУЭ). Выбор данных модификаторов объясняется их хорошей растворимостью в воде, невзрывоопасностью, в сравнении с тетрафторборатами [4], применяемых для модификации ранее.

Были апробированы тозилаты арендиазония со следующими типами заместителей: –COOH, $–NO_2$, $–NH_2$, –CN, –Ar. Спонтанную модификацию проводили путем погружения заранее механически обработанной и обезжиренной поверхности стеклоуглеродного электрода в раствор АДТ с концентрацией 10 мг/дм^3 в течение 5 секунд.

Впервые нами получены аналитические сигналы галонала с использованием органо-модифицированных электродов. Сравнение наклона градуировочных зависимостей показало, что предпочтительнее использовать АДТ с карбоксильным радикалом. Полученная зависимость линейна на всем диапазоне определяемых концентраций от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мг/дм^3. Опреде-

лен нижний предел обнаружения $1 \cdot 10^{-9}$ мг/дм^3. При использовании в качестве модификатора АДТ с нитрильным заместителем отмечена линейность градуировочной зависимости, однако диапазон концентраций уже, и сопоставим с диапазоном, полученным при использовании СУЭ без модификации.

В то же время аналитические сигналы, полученные на СУЭ с использованием АДТ с $–NO_2$-группой в качестве заместителя не показало значительных различий в сравнении с аналитическим сигналом, полученным без модификации, а применение в качестве модификатора соли арендиазония с $–NH_2$-заместителем неприемлемо при данных условиях и концентрациях по причине отсутствия линейности градуировочной зависимости. Отмечено, что при использовании в качестве модификатора соли диазония с Ar-заместителем, аналитический сигнал не обнаружен.

Таким образом, обосновано применение модификации солями диазония для вольтамперометрического определения галонала, определен вид модификатора – соли арендиазония с карбоксильным заместителем. Полученный модифицированный СУЭ может быть рекомендован для дальнейшего использования в качестве рабочего электрода для методики вольтамперометрического определения галонала в биологических объектах.

Список литературы

1. *Саратиков А.С., Ахмеджанов А.А. и др. Регуляторы ферментативных систем детоксикации среди азотсодержащих соединений».– Томск, 2002.– 264с.*
2. *Влияние бензонала, галонала и галодифа на антитоксическую функцию печени крыс при внепеченочном холестазе / Т.П. Новожеева, И.Э. Чурсина, А.В. Новожеева и др. // Химико-фармацевтический журнал, 2004.– Т.38.– №1.– С.3–4.*
3. *Study of o-fluorbenzonal electrochemical behavior with carbon electrode using voltammetry // Slepchenko G., Mikheeva E., Mezentseva O., Zaycev N. // MATEC Web of conference 85.– 10002 (2016).– DOI: 10.1051/matecconf/20168501002.*
4. *Hybrid coating on steel: ZnNi electrodeposition and surface modification with organothiols and diazonium salts / F. Berger, J. Delhalle, Z. Mekhalif // Electrochimica Acta, 2008.– V.53.– P.2852–2861.*

СРАВНЕНИЕ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ РЯДА КОНСЕРВАНТОВ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

Н.И. Переверзева, Е.В. Булычева

Научный руководитель – к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР Е.В. Булычева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nip4@tpu.ru

Загрязнение продуктов питания микроорганизмами является одной из важнейших проблем современной промышленности с точки зрения безопасности потребления продукции. Одним из решений данной проблемы является использование консервантов различной природы, останавливающих рост и развитие микроорганизмов. Однако, различные консерванты обладают различной противомикробной активностью, в связи с чем, их действие может ослабевать раньше, чем предполагалось производителем, а фактические сроки хранения и употребления продукции могут не соответствовать срокам заявленным производителем на упаковке, что может стать причиной отравлений, вызванными содержащимися в продукции микроорганизмами.

Задача исследования противомикробной активности консервантов различной природы является актуальной и требующей применения современных физико-химических методов анализа. Для решения данной задачи в рамках выполнения магистерской диссертации были выбраны одни из наиболее широко применяющихся консервантов: бензоат натрия, лимонная кислота и метилпарабен, а в качестве метода исследования был выбран метод флуоресцентного анализа.

Цель работы – исследование противомикробной активности ряда промышленных консервантов методом флуориметрии.

Бензоат натрия C_6H_5COONa (Е211) – пищевая добавка, относится к группе консервантов. Бензоат натрия – натриевая соль бензойной кислоты. Белый порошок без запаха или с незначительным запахом бензальдегида. ПДК в продуктах питания – до 2 г/кг.

Лимонная кислота (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая кислота, 3-гидрокси-3-карбоксипентандиовая) $HOOC–CH_2–C(OH)COOH–CH_2–COOH$ или $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$ – трёхосновная карбоновая кислота. Кристаллическое вещество белого цвета, температура плавления 153 °С. Хорошо растворима в воде, растворима в этиловом спирте, малорастворима в диэтиловом эфире. Слабая кислота. Соли и эфиры лимонной кислоты называются цитратами. ПДК в продуктах питания – до 5 г/л.

Метилпарабен (нипагин, метил-4-гидроксибензоат) – метиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты. Применяется в качестве консерванта и антисептика. Представляет собой белое кристаллическое вещество с характерным запахом. ПДК в продуктах питания – 10 мг/кг.

В качестве объекта исследования были выбраны лактобактерии, а именно, медицинский препарат «Лактобактерин» с содержанием бактерий 10^9, 10^8, 10^7 КОЕ.

Выбор метода флуоресцентного анализа в качестве основного метода исследования продиктован возможностью его использования для контроля жизненной активности бактерий различных групп.

Исследование жизненной активности и влияния консервантов на бактерии проводилось по изменению интенсивности флуоресцентного сигнала кофермента метаболизма восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (NADH).

Первым этапом работы было исследование жизненной активности лактобактерий, приготовленных в среде культивирования.

Вторым этапом работы было проведено исследование жизненной активности лактобактерий по изменению интенсивности флуоресценции NADH, но уже с добавлением глюкозы, в качестве питательного вещества.

Третьим этапом работы было проведено исследование жизненной активности лактобактерий по изменению интенсивности флуоресценции NADH в присутствии бензоата натрия в его максимальной концентрации, применяемой в продуктах питания.

Измерения проводились через каждые 24 часа в течение недели. Исследования показали, что интенсивность флуоресценции NADH в лактобактериях при содержании бактерий 10^9 КОЕ без добавки глюкозы и в присутствии бензоата натрия падает, а в присутствии глюкозы практически не изменяется за выбранный промежуток времени.

При содержании бактерий 10^8 и 10^7 КОЕ наблюдался рост интенсивности флуоресценции как без добавок дополнительных веществ, так и в присутствии глюкозы.

Список литературы

1. *Соловьева И.В., Точилина А.Г., Новикова Н.А., Белова И.В., Иванова Т.П., Соколова К.Я. Изучение биологических свойств новых штаммов рода Lactobacillus // Общая биология. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010.– №2(2).– С.462–468.*
2. *Воробьев А.В., Быков А.С., Пашков Е.П., Рыбакова А.М. Микробиология: Учебник, 2-е изд., переработанное и дополненное.– М.: Медицина, 2003.– 330с.*
3. *Сакович Г.С., Безматерных М.А. Физиология и количественный учет микроорганизмов: Уч.пособие / Под. ред. И.С. Селезневой.– ГОУ ВПО УГТУ – УПИ, 2005.– 40с.*

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ БРОМА НА ВЫХОД ФЕНАЗИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ОТ *Pseudomonas aeruginosa*

Т.А. Рабина
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tatjanka-rabina@mail.ru

Возможность использования эффективных и безопасных биологических методов защиты сельскохозяйственных культур от заболеваний, вызванных различными фитопатогенными бактериями и грибами, является актуальной в наше время. Биологические средства представляют собой естественные биологически – активные химические соединения, синтезируемые живыми организмами.

Важную роль в защите растений от инфекции играют бактерии рода Pseudomonas и их способность к активной колонизации корневой системы и синтез разнообразных антимикробных соединений [1–2].

Феназиновые соединения, вырабатываемые бактерией Pseudomonas aeruginosa (синегнойная палочка) обладают огромным потенциалом как биологически-активные вещества [3]. Антибиотические свойства, которые проявляют данные антибиотики, могут стать основой для разработки принципиально нового мощного средства в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур, а также для решения проблем экологии.

Целью данного исследования стало определение уровня продукции феназиновых антибиотиков при культивировании *Pseudomonas aeruginosa* с добавками в виде солей брома.

Была приготовлена питательная среда Кинг В, применяемая для культивирования бактерий рода *Pseudomonas*, с добавлением солей брома ($MgBr_2$, KBr, NaBr) с концентрациями: 0,75; 1,5 и 3 г/л. В качестве контроля использовали ту же среду без добавления солей.

В качестве продуцента феназиновых антибиотиков использовалась бактерия *P. aeruginosa*. На питательной среде ГРМ №9 готовилась суточная культура микроорганизма, из которой проводилось приготовление разведений полученной бактериальной суспензии. Разведения были приготовлены при помощи стандарта мутности по МакФарланду на 500 млн. микроорганизмов на 1 мл стерильной дистиллированной воды. Посев производился засевной дозой в количестве 2 мл разведенной суспензии в 250 мл среды Кинг В.

Культивирование проводилось в течение пяти суток в термостате при 37 град., без аэрации, без света. Во всех образцах наблюдался интенсивный рост биомассы микроорганизмов. Далее произвели экстракцию по методике, предложенной M. E. Levitch и E. R. Stadtman [4].

В процессе исследования были выделены экстракты желтого цвета, что свидетельствовало о наличии пигментов феназина. Анализ полученных экстрактов проводили методами тонкослойной и колоночной хроматографии. Наблюдали большое количество пятен на пластинке, что свидетельствует о наличии большого количества продуктов в экстракте. Однако нам удалось идентифицировать лишь два соединения (феназин – 1 – карбоновая кислота и 2 – гидроксифеназин), для которых были рассчитаны концентрации и количества.

В результате обнаружили что при культивировании *P. aeruginosa* на среде Кинг В с добавлением $MgBr_2$ в концентрациях 0,75 г/л и 1,5 г/л значительно увеличивается концентрация и выход антибиотиков. При внесении бромида магния в количестве 3 г/л происходил подавляющий эффект для данных метаболитов.

При сравнении с контролем, добавление в питательную среду бромида калия оказывало подавляющий эффект на продукцию феназиновых соединений.

При культивировании синегнойной палочкой на Кинг В с добавлением 3 г/л бромида натрия произошло увеличение концентрации феназин – 1 – карбоновой кислоты в 3 раза. Однако 2 – гидроксифеназин лучше вырабатывается в более низких концентрациях соли.

Таким образом, были выделены и идентифицированы два соединения феназинового ряда. Установлена их структура и количество. Также выяснили, что соли NaBr и $MgBr_2$ положительно влияет на продукцию данных соединений.

Список литературы

1. *Смирнов В.В., Куприянова Е.А. Бактерии рода Pseudomonas. АН УССР, Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного.– Киев: Наук. думка, 1990.– 264с.*
2. *Kloepper J.W., Schroth M.N. // Relationship of in vitro antibiosis of plant growth-promoting Rhizobacteria to plant growth and the displacement of root microflora. Phytopathology, 1987.– №10.– P.1020–1024.*
3. *Dietrich L.E., Price-Whelan A., Petersen A., Whiteley M., Newman D.K. // The phenazine pyocyanin is a terminal signalling factor in the quorum sensing network of Pseudomonas aeruginosa. Molecular Microbiology, 2006.– №61.– P.1308–1321.*
4. *Levitch M.E., Stadtman E.R. // Arch. Biochem. Biophys., 1964.– №106.– P.194.*

ОБРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ СКАФФЛОДОВ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.А. Ракина, Т.С. Спиридонова
Научный руководитель – к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aar37@tpu.ru

Введение. Одной из важнейших потребностей современной регенеративной медицины и является создание новых материалов, отвечающих требованиям биосовместимости, биодеградируемости и биорезорбируемости. Указанным критериям в достаточной мере удовлетворяют синтетические тканеинженерные скаффолды, получаемые методом электроспиннинга [1]. Более того, при введении в полимерную матрицу лекарственных средств, можно получить материал, совмещающий свойства экстрацеллюлярного матрикса и средства адресной доставки лекарств. Такие скаффолды обладают рядом преимуществ: высокие пористость и отношение поверхности к объему материала, контролируемая скорость деградации, высокая эластичность и механическая прочность. Однако значительными проблемами являются низкая смачиваемость поверхности пористых тел и кристаллизация полимера в процессе электроспиннинга из раствора. Оба аспекта приводят к снижению степени высвобождения лекарственных препаратов их матрикса. Для решения поставленной проблемы предлагается применение обработки импульсным электронным пучком – метод, зарекомендовавший себя как перспективный способ модификации поверхности полимерных тел [2].

Целью данного исследования было создание опытных образцов матриксов на основе поликапролактона и парацетамола, обработка их электронным пучком и оценка влияния обработки на темпы выхода препарата в буферную среду, имитирующую биологические жидкости.

Материалы и методы. Для приготовления прядильных растворов был использован поли-ε-капролатон (PCL) M ~80–90 кДа (Corbion Purac, Нидерланды), гексафторизопропанол (ЭКОС-1, Россия), парацетамол (Shandong Xinhua Pharmaceutical, Китай), как активный агент. Как среду для моделирования процесса выхода лекарственного средства использовали 2М фосфатно-солевой буферный раствор (pH=7,2–7,4) (Биолот, Россия).

Получены образцы с 2, 8, 16 и 32 масс.% содержанием парацетамола, а также композитные материалы со структурой «слой без препарата – слой с препаратом – слой без препарата». Экспериментальные образцы изготавливали методом электроспиннинга путем распыления прядильных растворов на вращающийся цилиндрический коллектор (Nanon-01 (MECC CO., Япония). Облучение матриксов осуществлялось на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500.

В данной работе изучались механические свойства материалов, средний диаметр нановолокон, кристалличность получаемых материалов

Результаты и обсуждение. Полученные случайным образом ориентированные волокна имеют гладкую поверхность, распределение их

по диаметрам близко к нормальному. Показано, что профиль выхода парацетамола имеет резкий скачок концентрации в начале эксперимента (1–5 минуты) с последующим плато (10–60 минуты, сутки), характеризующим степень высвобождения 60–70 масс.%. Обработка импульсным электронным пучком позволяет достичь 90–100 масс.% высвобождения препарата за тот же промежуток времени. Показано, что вклад обработки в увеличение степени высвобождения не зависит от концентрации препарата в волокнах в пределах ошибки эксперимента.

Список литературы

1. *Hu X. et al. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications // Journal of Controlled Release, 2014.– V.185.– P.12–21.*
2. *Lee J.B. et al. Modification and optimization of electrospun gelatin sheets by electron beam irradiation for soft tissue engineering // Biomaterials research, 2017.– V.21.– №1.– P.14.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТИ СИРИНГОЛА В ТОНКОМ СЛОЕ НОРМАЛЬНО-ФАЗНОГО СОРБЕНТА

А.П. Самочернова[1], А.П. Чернова[1], В.К. Шорманов[2]

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А.П. Чернова

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

[2]Курский государственный медицинский университет
Россия, г. Курск, asamocernova@gmail.com

В настоящее время эфирные масла широко применяются в медицине, косметологии, ароматерапии пищевой промышленности и других областях [1]. Широкое применение эфирных масел обусловлено их составом и свойствами соединений входящих в их состав. Содержащиеся фенольные соединения (их более 10), одним из которых является сирингол [2]. с одной стороны обладают положительной биологической активностью, с другой стороны обладают заметной токсичностью, канцерогенными свойствами [3], Таким образом, контроль метоксифенольных соединений [4], в биологических объектах является актуальным в химико-токсикологическом направлении.

Целью нашей работы являлось исследование хроматографического поведения сирингола в слое нормально-фазного сорбента методом тонкослойной хроматографии.

В качестве объекта исследования использовали 2,6-диметоксигидроксибензол (по номенклатуре ИЮПАК), или сирингол (Sigma-Aldrich CAS 91-10-1). Объект исследования представлял из себя моноклинные кристаллы желтого цвета с характерным запахом фенольных соединений. Для изучения хроматографического поведения готовили 0,5% этанольные растворы анализируемого образца и фенола, в качестве стандарта, и наносили на хроматографические пластины типа «Сорбфил» с УФ-индикатором (λ=254 нм). В качестве подвижных фаз были использованы гидрофобные органические растворители различной полярности и их комбинации: хлороформ, этилацетат, ацетон, ацетонитрил, этанол, гексан, гептан, тетрахлорметан, диэтиловый эфир, диоксан, пропанол-2, а также сложные смеси гексан-хлороформ, гексан-ацетон, гексан-этанол, гексан-пропанол-2, тетрахлорэтан-эфир с различным соотношением компонентов. Состав подвижных фаз для хроматографирования был выбран на основе физико–химических особенностей метоксипроизводных фенола [5].

По результатам хроматографирования были рассчитаны значения абсолютной (R_f) и относительной (R_s) хроматографической подвижности [6]. Согласно полученным данным, для изучения хроматографического поведения сирингола методом нормально фазной тонкослойной хроматографии в качестве подвижной фазы наиболее подходящими являются гексан-хлороформ (2 : 8) и гексан-ацетон (5 : 5). Данные комбинации растворителей в указанных соотношениях дают оптимальное значение хроматографической подвижности и позволяют добиться полного разделения компонентов. Полученные данные

могут быть использованы для извлечения метоксифенольного соединения из биологического материала в практике химико-токсикологического анализа.

Список литературы

1. *Вольфганг С., Вайгерторфер У. В царстве запахов. Эфирные масла и их действие / Пер. с нем.– Изд-во.: НАВЕУС, 2005.– 144с.*
2. *Овчинников Д.В., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. Определение родственных лигнину фенолов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Аналитика и контроль, 2014.– Т.18.– №3.– С.302–308.*
3. *Бандман [и др.]. Вредные химические вещества. Галоген и ксилородсодержащие органические соединения: Справ. изд / А. ЛСПб: Химия , 1994.– 688с. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений.– Изд-во.: Казань, 2001.– 376с.*
4. *Племенков В.В. Введение в химию природных соединений.– Изд-во.: Казань, 2001.– 376с.*
5. *Особенности определения 2-хлор-1,4-дигидроксибензола в биологическом материале [Электронный ресурс] / В. К. Шорманов [и др.] // Судебно-медицинская экспертиза, 2016.– Т.59.– №5.– [С.44–50].*
6. *Крылов В.А., Сергеев Г.М.,Елипашев Е.В. Введение в хроматографические методы анализа.– Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010.– 91с.*

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И Ɛ-КАПРОЛАКТОНА В УСЛОВИЯХ МВО

Ж.А. Семеркова, А.О. Гусар
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Zhanna.semerkova.96@mail.ru

Для применения в медицинских целях более эффективным является применение сополимеров полимолочной кислоты (ПМК), в частности с ε-капролактоном (ε-КПЛ) [1]. Сведения о синтезе сополимеров ПМК с ε-КПЛ в условиях МВО нами в литературе не обнаружены. В тоже время известно, что использование микроволнового облучения (МВО) позволяет снизить реакцию синтеза ПМК в 10–15 раз [2].

Цель данной работы – исследование сополимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) с ε-КПЛ в условиях МВО.

Синтез проводили в мультимодальном реакторе при давлении 200 мм.рт.ст. и барботировании азотом. Схема синтеза сополимеров ОМК-ε-КПЛ в МВО приведена на рис. 1.

Установлено, что в случае сополимеризации ОМК и ε-КПЛ требуется большее количество катализатора, чем для полимеризации ОМК (табл. 1).

Оптимальное количество катализатора составляет 0,09 масс.%. Увеличение и уменьшение количества катализатора приводят к снижению молекулярного веса. Введение бетулина способствует увеличению выхода сополимера ОМК-ε-КПЛ.

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров ε-КПЛ и ОМК в условиях МВО

№ п/п	Кат-р/иниц-тор	Кол-во кат-ра, масс%	Соотн-е ОМК–КПЛ, мас.%	Мощность (время), Вт (мин)	M, [Da]	Выход, %
1	$Sn(Oct)_2$/бенз. с-т	0,03	90 : 10	280(20)	1950	88
2	$Sn(Oct)_2$/бенз. с-т	0,06		280(20)	5490	85
3	$Sn(Oct)_2$/бенз. с-т	0,12		Образец темнеет		
4	$Sn(Oct)_2$/бенз. с-т	0,09		280(20)	11896	83
6	$Sn(Oct)_2$/бетулин	0,09/1		130(20)	5700	98
7	$Sn(Oct)_2$/бетулин	0,09/1		280(20)	9700	97

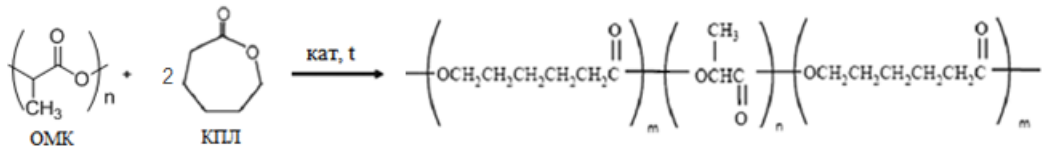


Рис. 1. *Схема синтеза сополимера ОМК-ε-КПЛ*

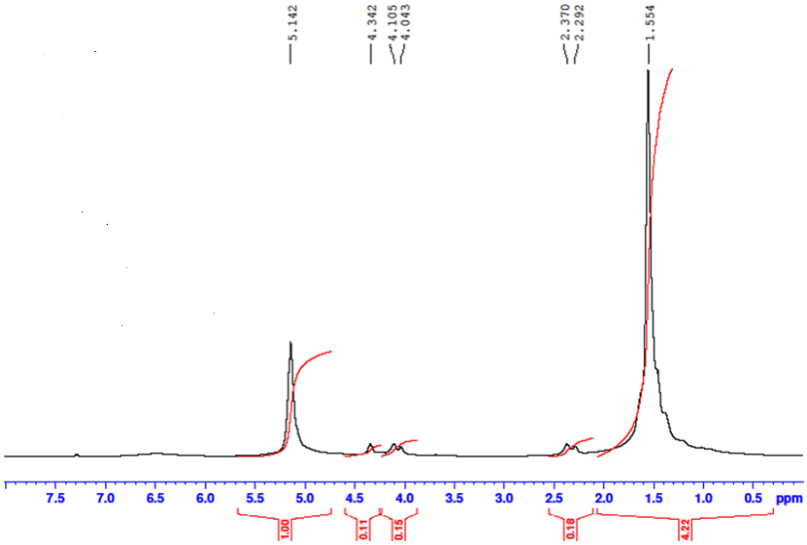


Рис. 2. *Спектры ^{1}H ЯМР сополимера ОМК-ε-КПЛ*

Таблица 2. Химические сдвиги сополимера ОМК–ε-КПЛ

Структурные группны	Химические сдвиги м.д.		
	КПЛ	Олигомер МК	Сополимер ОМК и КПЛ
(1H, q, –C**H**(CH_3)–)		5,17	5,15
(1H, q, –C**H**(CH_3)OH, end group)		4,36	4,27
3H, d, –C**H**$_3$		1,58	1,59
(2H, t, –CH_2C**H**$_2$OC(O)–)	4,01		4,03
4H, m, –C**H**$_2$$CH_2$COO–	1,58		1,63
2H, t, –CH_2C**H**$_2$COO–	2,24		2,29
(2H, t, –$CH_2CH_2CH_2$C**H**$_2$COO–ОМК			2,37
2H, m, –CH_2CH_2C**H**$_2$$CH_2CH_2$–	1,33		1,34
(2H, t, –CH_2C**H**$_2$OC(O)–ОМК			4,11

Список литературы

1. *M. Fimberger and F. Wiesbrock (2016) Microwave-Assisted Synthesis of Polyesters and Polyamides by Ring-Opening Polymerization. Adv Polym Sci (2016).– 274.– 149–182.*
2. *X. Fang, C. Simone, E. Vaccaro, S. Huang, D. Scola (2002) Ring-opening polymerization of ε-caprolactam and ε-caprolactone via microwave irradiation. J Polym Sci Part A Polym. Chem.– 40.– 2264–2275.*

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОДИФА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЯХ

А.Ю. Сильченко, О.Л. Мезенцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Эпилепсия представляет собой хроническое неинфекционное расстройство деятельности мозга, которому подвержены люди всех возрастов. Является одним из самых распространенных неврологических заболеваний в глобальных масштабах [1]. Исследование принципиально нового класса противоэпилептических препаратов (производные бензгидрилмочевины) показало, что м–хлорбензгидрилмочевина [2], зарегистрированное как препарат «Галодиф» обладает выраженным противосудорожным свойством. При этом, в отличии от многих противоэпилептических препаратов, галодиф обладает низкой токсичностью, не вызывает сонливости, заторможенности и может применяться для лечения алкогольной зависимости [3]. На данном этапе осуществляются клинические исследования. Согласно разработанной фармакопейной статье предприятия, количественное определение субстанции галодифа проводят ацидиметрическим титрованием 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты [4]. Для анализа биологических объектов используют спектрофотометрию в видимой области по реакции с п-нитробензальдегидом. Из литературных данных известно, что определение галодифа в биологических объектах проводили методом ВЭЖХ с УФ-детекцией, подвижная фаза изготавливалась смешиванием метанола и воды в соотношении 80 : 20 [5]. Наряду с хроматографическими методами анализа, электрохимические методы достаточно часто используют для определения лекарственных субстанций в биологических объектах. Вольтамперометрические методы наиболее часто применяются ввиду разрешающей способности, простоты приборного обеспечения. Также использование вольтамперометрии позволяет решать широкий диапазон задач, включая анализ рацемических смесей лекарственных препаратов [6].

Цель данной работы: изучить возможность вольтамперометрической оценки рацемата галодифа по аналитическому сигналу меди на ртутно–плёночном электроде и разработать условия его определения в модельных растворах.

Установлено, что галодиф не обладает собственными окислительно-восстановительными свойствами, но в его состав входит остаток мочевины, который взаимодействует с металлами, что может использоваться для его косвенного определения [6].

Впервые нами установлена зависимость изменения аналитического сигнала меди от концентрации галодифа в модельном растворе, определены рабочие условия: растворитель – ацетонитрил, трехэлектродная электрохимическая система (РПЭ – рабочий, ХСЭ – вспомогательный и сравнения), потенциал накопления –1,2 В и время накопления – 30 с, выбран фоновый электролит – раствор KOH с концентрацией $4 \cdot 10^{-5}$ М. Изучена кинетика накопления.Проведена проверка правильности разработанных условий определения на модельных растворах методом «введено-найдено».

Таким образом, нами предложены условия косвенного определения галодифа с использванием ртутно-пленочного электрода. Данный способ характеризуется широким диапазоном определяемых концентраций, сходимостью результатов. Данный подход может быть применен для разработки методики определения галодифа в биологических объектах.

Список литературы

1. *Новожеева Т.П., Горшкова В.К. // Бюллетень сибирской медицины, 2006.– Приложение 2.*
2. *А.А. Агафонов, В.К. Пиотровский // Хим.-фарм, 1991.– 16–19.*
3. *Штрыкова В.В., Бакиваев А.А., Тишибидина Л.Г. // Способ получения м–хлорфенилметилмочевины // Пат. СССР № 1833611, 1990.*
4. *Разработка методики количественного определения действующего вещества в препарате Галодиф, таблетки 100 мг методом ВЭЖХ, 2012.*
5. *ФСП «Галодиф. Субстанция-порошок»/согласовано с МЗ РФ № ФС 000860-170614.*
6. *А.П.Томилов, Л.Г. Феоктистов. Электрохимия органических соединений.– М.: «Мир», 1976.– 730с.*

ФАРМАКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРЕИМУЩЕСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ИНФУЗИОННЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ СТЕРИЛИЗУЮЩЕЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Д.А. Федотова[1], Н.В. Федота[2], Э.В. Горчаков[2]
Научный руководитель – к.вет.н., доцент Н.В. Федота

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dashafeedotova@gmail.com

[2]Ставропольский государственный аграрный университет
355017, Россия, г. Ставрополь, пер. Зоотехнический 12, nataliafedota@yandex.ru

В процессе получения и последующего хранения готовых растворов лекарственных веществ под влиянием многих факторов происходит их разрушение или образование неактивных и токсических продуктов. Одним из путей решения данной проблемы является более широкое внедрение методов стерилизующей фильтрации [1, 2].

Целью данного исследования являлась оптимизация технологии получения и оценки качества стерильных растворов методом стерилизующей фильтрации, установление приемлемых параметров использования мембранных фильтров для стерилизующей фильтрации.

Объектами исследования являлись мембранные фильтры фирм: GS, Дюрапол, Миллипор (США), МФА-1 (г. Владимир) и капроновые мембраны «Мифил» (Беларусь) с размером пор 0,22 мкм.

До начала исследований фильтры всех марок отмывали дистиллированной водой более 10 раз, затем высушивали и подвергали стерилизации.

Для проведения исследования использовали модельные растворы: раствор натрия хлорида 0,9%, раствор глюкозы 40% и поливинилпирролидона 15% (вязкость 1,8 усл. ед.).

В результате проведенных исследований – все фильтры, прошедшие тест на «точку пузырька» полностью обеспечивают очистку как спонтанно загрязненных, так загрязненных модельных жидкостей, эффективно защищают от микрофлоры с размерами частиц 0,22 мкм.

Наилучшей фильтрующей способностью обладают фильтры марки GS и Дюрапор. Одинаковой фильтрующей способностью по отношению к предварительно очищенным и неочищенным растворам обладают фильтры МФА-1 и Мифил. Наименьшей фильтрующей способностью к неочищенным растворам обладают фильтры марки Мифил и Дюрапор.

Результаты испытаний производительности мембранных фильтров после трёхкратной стерилизации показали, что проведение стерилизации приводит к не значительному снижению фильтрующей способности фильтров. Данное исследование укладывается в доверительный интервал по статистической обработке результатов.

Для проведения испытания стерилизующей способности фильтрэлемента использовали тест-культуру Pseudomonas aerogenosa ATCC 19146 [3]. После фильтрации не выявлено появления колоний при посеве таких марок фильтров МФА-1 и GS так как зона задержки роста у них составила 58 мм. Тогда как в образце из примененного фильтра марки Дюрапор зона задержки роста составила 34 мм.

В испытуемой жидкости после фильтрации фильтром Мифил зона задержки роста составила 18 мм. Что говорит о плохой фильтрующей способности. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что микрофильтрационные капроновые мембраны «Мифил» не обеспечивают в полной мере стерилизацию биологических жидкостей, загрязненных микрофлорой с размерами более 0,2 мкм, являются пирогенными, но при этом сохраняется их высокая механическая прочность и стерелизация автоклавированием не изменяет их свойства. Сравнивая «Дюрапор» фирмы «Миллипор» (США) и Мифил они оказываются близкими по производительности, но фильтрующая способность у них выше. Дальнейшие исследования показали, что раствор профильтрованный через фильтры МФА-1 и GS является стерильным, а раствор прошедший фильтрование через фильтр Мифил не отвечает в полной мере требованиям стерильности.

Сравнительный анализ производительности испытанных пористых мембранных фильтров показал однотипный уровень падения их производительности. Подтверждена возможность многократного использования фильтров данного типа. Наименьшей фильтрующей активностью оказались фильтры марки Мифил, что говорит об их необходимости частого автоклавирования.

Список литературы

1. *Верхошенцева Н.Н., Давлетшина Г.И. Использование ультрафильтрации для получения высококачественных растворов // Растворы и санитарная техника, 2007.– №5.– С.14.*
2. *Губин М.М. Проблемы изготовления инъекционных растворов в производственных аптеках // Фармация, 2006.– №1.– С.85.*
3. *Богатырева И.А., Недачин А.Е. Жданов Г.С. Экспериментальное обоснование возможности использования трековых мембран при выполнении санитарно-бактериологического анализа растворов // Водоснабжение и санитарная техника, 2007.– №5.– С.17.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ БАКТЕРИЯМИ РОДОВ *Xanthomonas Campestris* И *Bacillus Amyloliquefacience*

Л.И. Худякова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, khudyakova_lubov@mail.ru

Сегодня экзополисахариды (ЭПС) широко применяются в косметологии, медицине, пищевой промышленности и др., благодаря своим уникальным свойствам – эмульгирования, студнеобразования, загущения, влагоудержания и стабилизации [1]. На основании этого, контроль качества экзополисахаридов является актуальным.

Целью работы являлось определение микробиологической чистоты экзополисахаридов на основе ксантана. В данном исследовании изучали экзополисахариды, полученные с использованием в качестве продуцентов бактерии *Xanthomonas Campestris* и *Bacillus Amyloliquefacience* при различных условиях [2].

Испытания проводили в асептических условиях, применяя методы и питательные среды для контроля всех видов нестерильных лекарственных средств и сырья, используемого в их производстве приведенные в ОФС.1.2.4.0002.15 ГФ XIII.

Для определения количества аэробных бактерий и грибов использовали питательные среду №1 ГРМ и среду №2 ГРМ, соответственно. Точную навеску 0,1000 см^3 образца экзополисахарида растворяли в 4,9 см^3 фосфатного буфера. Полученный раствор в количестве 0,1 см^3 при помощи дозатора вносили на стерильную чашку Петри, а затем добавляли питательную среду. Образцы инкубировали в термостате при температуре 27 °С в течение 5 суток. Подсчет выросших колоний бактерий и грибов проводили согласно методике [3]. По рекомендуемым нормам ОФС.1.2.4.0002.15 ГФ XIII, общее число аэробных бактерий и дрожжевых плесневых грибов (суммарно) не должно превышать 10^2 КОЕ в 1 г (мл) исследуемого образца.

В ходе исследования было установлено, что образцы экзополисахаридов полученные с использованием в качестве продуцентов *Bacillus Amyloliquefacience* (время биосинтеза 72 ч, источники углевода глюкоза, сахароза, лактоза) не соответствуют нормам по микробиологической чистоте. Количество выросших колоний

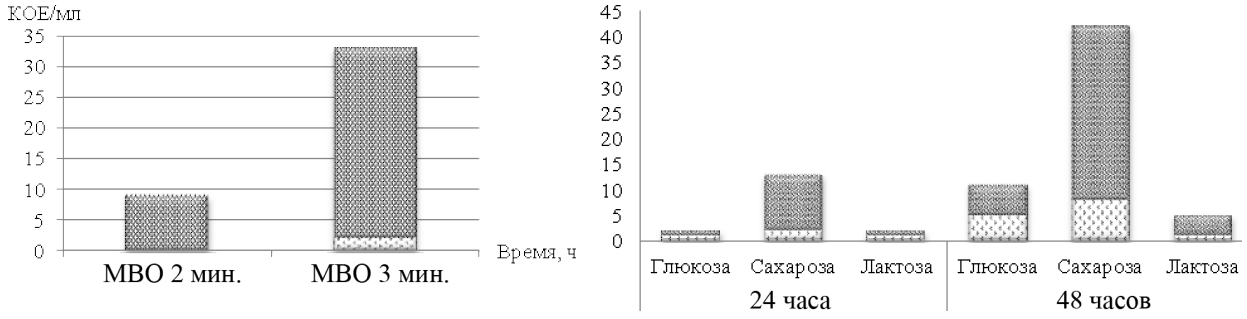


Рис. 1. *Общее количество бактерий (▩) и грибов (▨) в образцах экзополисахаридов продуцентов Xanthomonas Campestris (а) и Bacillus Amyloliquefacience (б)*

бактерий на питательной среде ГРМ №1 превышает норму в 100 раз.

Результаты по микробиологической чистоте образцов, которые соответствуют нормативным данным, представлены на рисунках 1,2.

Кроме того, наиболее микробиологически чистым является образец экзополисахаридов полученный с использованием в качестве продуцентов *Bacillus Amyloliquefacience* и сверхпродуцента *Xanthomonas Campestris* (время биосинтеза 48 ч, источник углевода лактоза). Общее число аэробных бактерий в данном образце меньше нормы в 30 раз, а дрожжевые и плесневые грибы полностью отсутствуют.

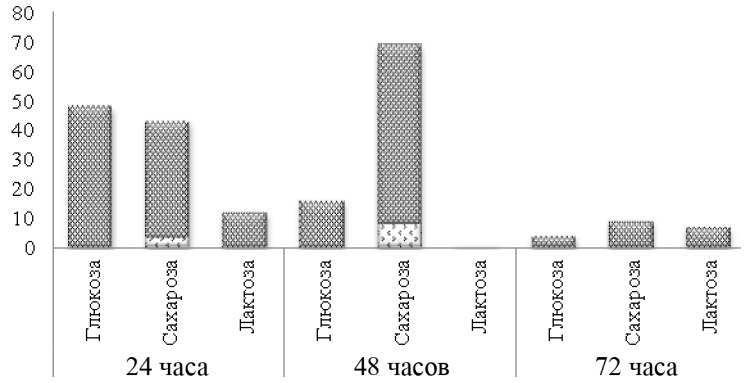


Рис. 2. *Общее количество бактерий (▨) и грибов(⊡) в образцах экзополисахаридов продуцентов Bacillus Amyloliquefacience и сверхпродуцента Xanthomonas Campestris совместно*

Список литературы

1. *Елинов Н.П. Химия микробных полисахаридов / Н.П. Елинов.– М.: Высшая школа, 1984.– 156с.*
2. *Худякова Л.И. Влияние УФ и МВ – облучения на микробиологический синтез ксантана / Л.И. Худякова; науч. рук. А.П. Асташкина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г. Томск.– Томск : Изд-во ТПУ, 2016.– С.308–309.*
3. *Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ.– Москва, 2015.– XIII изд.– Т.1.– 1470с.*

АНАЛИТИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЯ *Filipendula ulmaria* (ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО)

Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, Katya.3320@mail.ru

Общеизвестно, что лекарственные растения и травы являются бесценной сокровищницей природы. Высоко оцениваются также их пищевые свойства, что нашло свое применение в кухнях народов мира. С давних времен накоплен большой опыт оздоровления зелеными частями растений, их корневищами, корнями, дикорастущими плодами. Однако, мы не всегда умеем в полной мере пользоваться дарами природы, которая подарила нам натуральные лекарственные средства, при помощи которых излечиваются многие заболевания.

Целью настоящего исследования является эффективное химико-аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов и оценка динамики накопления регламентируемых химических элементов в органах подопытных животных. Основное внимание уделено литию, накопление которого в мозговой ткани животных, по предварительным данным, приводит к ритмомодулирующим эффектам.

На начальной стадии исследований с целью поиска литийсодержащих лекарственных растений проведен скрининговый анализ почв с места сбора. В результате проведенных исследований были выбраны для дальнейших опытов лекар-

Таблица 1. Содержание щелочных элементов (мкг/г) в мозговой ткани подопытных крыс; I группа – интактная группа (без введения); II группа – введение дистиллированной воды; III группа – введение экстракта Лабазника вязолистного

	C (Li)	C (Na)	C (K)	C (Li)	C (Na)	C (K)	C (Li)	C (Na)	C (K)
	I группа			II группа			III группа		
1	0,28	6 910	25 600	0,29	5 120	18 950	0,59	4 920	19 130
2	0,28	5 740	20 980	0,77	5 760	20 260	0,53	4 470	19 010
3	0,26	5 440	19 500	0,28	4 790	16 820	0,57	3 660	17 540
4	0,32	5 310	17 880	0,32	5 000	14 200	0,97	4 590	20 250
5	0,29	4 900	16 580	0,25	4 980	16 310	0,81	4 310	18 300
6	0,30	5 220	19 140	0,35	5 400	15 570	0,98	4 250	19 650
7				0,54	5 560	22 010	1,46	4 570	16 760
8							1,10	3 650	19 810

ственные растения с повышенным содержанием регламентируемого элемента. К таким растениям были отнесены Репешок и Лабазник. Особое внимание было уделено Лабазнику вязолистному, в вытяжках которого найдено максимальное содержание лития. На заключительном этапе после тестирования подопытных животных, с введенными экстрактами, и химическими соединениями для которых ранее были установлены ритмомодулирующие эффекты, в лабораторию для проведения анализов на содержание лития были переданы головной мозг, сердце, печень, почки и кровь.

Для аналитического контроля за содержанием лития использован метод пламенной фотометрии. Анализ проводили на спектрометре «SOLAAR серии S». Для оценки правильности полученных результатов использован альтернативный метод дуговой атомно эмиссионной спектроскопии. Анализ проводился с использованием спектрального комплекса «Гранд», с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [1].

Результаты исследований. Подопытные крысы были разделены на 6 групп. В каждую группу вводили фиксированное количество препарата лития. Полученные результаты по динамике распределения регламентируемого элемента лития представлены в таблице 1 [2].

Вывод: в результате проведённых исследований отработаны аналитические подходы сопровождения создания лекарственных препаратов, заключающейся в подборе оптимальных аналитических методов и вариантов пробоподготовок. Совместно с коллегами из СибГМУ установлено, что литий лучше всего усваивается организмом крысы при введение его в виде цитрата лития.

Список литературы

1. *Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012.– Т.78.–№1–II.– С.82–85.*
2. *Патент № 2493866 РФ. Средство для коррекции десинхроноза ритма сон-бодрствование / Краснов Е.А., Яценко А.И., Замощина Т.А., Иванова Е.В. Зарег. 27.09.2013.*

РАЗРАБОТКА НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ, УСТАНАВЛИВАЮЩЕЙ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ИНЪЕКЦИОННОГО ГЕПАРИНА

Н.В. Шкуратова, Д.А. Вишенкова
Научный руководитель – Д.А. Вишенкова

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

Гепарин – антикоагулянт прямого типа действия, регулятор многих биохимических и физиологических процессов. Согласно Государственной Фармакопее РФ на каждый препарат или субстанцию необходима нормативная документация, которая устанавливает требования к качеству лекарственного средства, его упаковке, условиям и сроку хранения, методам контроля качества. Однако, несмотря на широкий спектр применения гепарина в медицинской практике, в Государственной Фармакопее РФ XIII 2015 года, не прописано статей на субстанцию и лекарственные препараты, содержащие его в качестве действующего вещества. В связи с чем, целью настоящего исследования стала разработка нормативно-технической документации, устанавливающей требования к качеству инъекционного гепарина.

Для этого определен ряд показателей согласно ГФ РФ XIII [1], а именно растворимость, цветность, плотность, мутность, pH, температура разложения, показатель преломления (индекс рефракции).

Подтверждена структура гепарина физико-химическим методом анализа – спектрометрии в инфракрасной области.

Методом капиллярного электрофореза выполнена проверка качества исследуемой субстанции гепарина по методике [2]. По результатам капиллярного электрофореза гепарин, применяемый в исследованиях, не содержит примесей.

Для оценки количественного содержания гепарина применялся метод УФ-спектроскопии. По результатам исследований выявлено, что гепарин не поглощает в УФ области, поэтому была предложена методика его определения в комплексе, с ранее не использованным для этих целей хининиминовым катионным красителем (ТС).

Изучено поведение комплекса Нер : ТС от pH. Было замечено, что в воде, HCl и в NaOH при добавлении Нер наблюдается смещение полосы поглощения красителя. По разнице полос поглощения ТС, комплекс Нер : ТС определено, что при использовании 1 мМ раствора HCl наблюдается наибольшее смещение полосы поглощения комплекса Нер : ТС относительно полосы поглощения ТС.

В 1 мМ HCl методом молярных отношений установлен состав анализируемого комплекса гепарин-краситель 1 : 2.

Подобраны рабочие условия для определения гепарина в модельных растворах предложена методика его количественного определения. Для разработки методики определения гепарина в комплексе с толуиленовым синим в фоновом растворе 1 мМ соляной кислоты, записаны спектры поглощения в области от 400 до 800 нм в зависимости от концентрации гепарина. По полученным экспериментальным данным построен график зависимости интенсивности оптической плотности от концентрации гепарина. График носит линейный характер в диапазоне концентраций гепарина от 6 до 24 мг/л. Правильность методики количественного определения гепарина в модельных растворах проверялась методом «введено-найдено». Согласно проведенным исследованиям количественное содержание гепарина в лекарственных препаратах соответствует заявленному в инструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Список литературы

1. *Государственная фармакопея Российской Федерации XIII Том 1–3 [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://www.femb.ru/feml.– Заглавие с экрана.– (Дата обращения 01.03.2018).*
2. *Электронный ресурс: http://docs.cntd.ru/document/902119674. Министерство здравоохранения и социального развития РФ. Письмо от 8 сентября 2008 года №03И-578/08 «О контроле качества посторонних примесей в препаратах гепарина.*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ХИНОЛИНОВОГО ЖЕЛТОГО В ДРАЖЕ КИСЛОТЫ АСКОРБИНОВОЙ

И.О. Ярыгина
Научный руководитель – ассистент ОХИ ИШПР О.И. Липских

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

Синтетические красители широко используются во многих отраслях промышленности, в том числе в косметической, фармацевтической, пищевой и многих других [1]. Однако на сегодняшний день имеется недостаточно информации о потенциальных рисках для здоровья людей и окружающей среды вследствие повсеместного использования синтетических красителей. Имеющиеся токсикологические данные о синтетических красителях показали эффекты, которые варьируются от контактной аллергии до различных типов генетических повреждений. Так, например, краситель хинолиновый желтый (Е104) может вызывать изменения в структуре ДНК [2].

На данный момент в РФ не существует стандартов, регулирующих количество синтетических красителей в лекарственных препаратах. Поэтому разработка методов выделения, определения и, как следствие контроля содержания красителей в лекарственных препаратах является актуальной задачей.

На сегодняшний день самыми распространенными методами определения красителей являются: спектрофотометрические, электрохимические, ВЭЖХ, капилярный электрофорез.

Однако очень важным вопросом является извлечение красителей из матрицы лекарственных препаратов. Имеющиеся в литературе данные касающиеся различных способов экстракции относятся в основном только к пищевым продуктам, и крайне мало информации имеется по извлечению красителей из матрицы лекарственных препаратов. Несмотря на широкое применение твердофазной экстракции и экстракции органическими растворителями, в последнее время наблюдается тенденция ко все большему использованию экстракции с помощью поверхностно-активных веществ – экстракции в точке помутнения или мицеллярной экстракции.

Поэтому целью данной работы является разработка способа извлечения синтетического красителя хинолинового желтого из драже кислоты аскорбиновой с помощью мицеллярной экстракции.

В задачи исследования входил подбор рабочих условий для фазового разделения в системе H_2O–ПАВ (Тритон Х-100).

Первым этапом в данной работе было исследование фазового равновесия в системе Тритон Х100–H_2O. Концентрацию Тритона варьировали от 1 % до 25 % и при этом фиксировали такие параметры, как объем выделяемой ПАВ-фазы, температура и время помутнения и расслоения фаз. С увеличением добавляемого объема Тритона Х-100 объем фазы, обогащённой мицеллами, тоже увеличивается, но для более рационального использования реагентов была выбрана концентрация Тритона Х-100 10 %. (т.к объем выделяемой ПАВ фазы – 2 мл вполне достаточен для извлечения красителя из водного раствора и последующего анализа).

Очень часто для более эффективного проведения мицеллярной экстракции используются различные высаливатели. Вторым параметром мы подбирали тип высаливателя, для чего были исследованы такие соли, как KCl, NaCl, Na_2SO_4. Максимальная эффективность разделения, четкая граница раздела, максимальный объем выделяемой ПАВ-фазы и меньшее смещение максимумов длин волн между водной и ПАВ-фазами наблюдается при добавлении сульфата натрия.

Для подбора концентрации высаливателя мы добавляли различные объемы 1 М раствора Na_2SO_4 и фиксировали параметры разделения фаз. С изменением концентрации добавляемой соли менялось местоположение обогащённой ПАВ-фазы, мутность и прозрачность раствора, четкость границы раздела. Объем 1 М раствора 3 мл оказался наиболее подходящим, ПАВ-фаза располагается в нижней части пробирки, наблюдается четкая граница раздела, менее мутный раствор.

Важным параметром, который может оказывать влияние на эффективность извлечения является кислотность среды. Поэтому необходимо подобрать pH, при котором разделение будет

наиболее эффективным. Для этого использовали буферный раствор Бриттона-Робинсона в диапазонах pH от 2 до 9. Наиболее подходящей средой для разделения является кислая среда (pH 2). При более высоких значениях pH не наблюдается четкая граница раздела, ПАВ-фаза становится рыхлой, неплотной, более мутный раствор. Таким образом, на модельных растворах были подобраны рабочие условия для извлечения красителя хинолинового желтого из водных сред.

Список литературы

1. *Tikhomirova T.I., Ramazanova G.R., Apyari V.V. // Food Chemistry, 2017.– Vol.221.– P.351–355.– https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.042.*
2. *Drumond Chequer F.M., Vinícius P.V., Souza Pradoa M.R. // Mutation Research / Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2015.– Vol.777.– P.54–61.– https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2014.11.003.*

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ УВЕЛИЧЕНИЕМ РЕСУРСА СЫРЬЯ И КАТАЛИЗАТОРА

В.А. Чузлов
Научный руководитель – д.т.н. Э.Д. Иванчина

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

Совершенствование процесса изомеризации на основе анализа фактических данных по эксплуатации установок, создание математических моделей процессов изомеризации и ректификации, сокращение потерь углеводородов и увеличение ресурса катализатора является актуальной задачей, как в научном плане, так и для практического использования на установках изомеризации.

В ходе процесса изомеризации вырабатывается высокооктановый экологически чистый (без содержания серы и ароматических углеводородов) компонент товарных бензинов.

Состав сырья, перерабатываемого на установке изомеризации, может изменяться в широких пределах (по и-C_5: 8,0–20,0 мас.%, по н-C_5: 17,0–32,0 мас.%, по н-C_6: 14,0–25,0 мас.%), что оказывает влияние на качество получаемых продуктов, а также вызывает необходимость корректировки технологических параметров работы установки. Исследование влияния состава перерабатываемого сырья на качество получаемого изомеризата проводилось при постоянных технологических параметрах (таблица 1). Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Таблица 1. Технологические параметры процесса изомеризации

Загрузка, м^3/ч	90
Температура входа в реактор изомеризации, °С	137
Подача ВСГ, м^3/ч (н.у.)	30000
Давление входа в Р1, кгс/см^2	30

Выполненный термодинамический анализ показал, что процесс является равновесным. Изомеризации нормальных парафинов благоприятствуют низкие температуры ввиду ее экзотермичности. Но при низкой температуре снижается степень превращения алканов. Результаты прогнозных расчётов представлены на рисунке 2.

По результатам проведённых исследований для сульфатированного катализатора повышение температуры на входе в первый реактор изомеризации выше оптимальной (150–156 °С) приводит к смещению равновесия в сторону побочных реакций. Установлено, что для процесса на хлорированном катализаторе оптимальной температурой является 152–154 °С. При более высоких температурах становится значительным вклад побочных реакций газообразования и

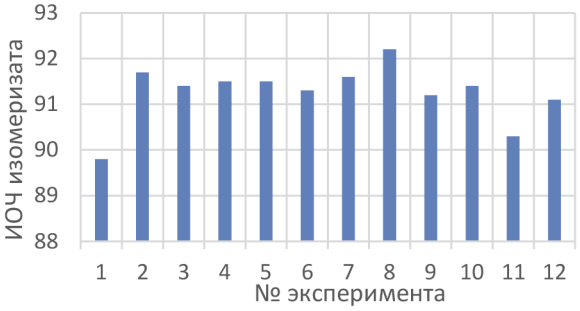


Рис. 1. *Влияние состава перерабатываемого сырья на ИОЧ изомеризата (расчет на модели)*

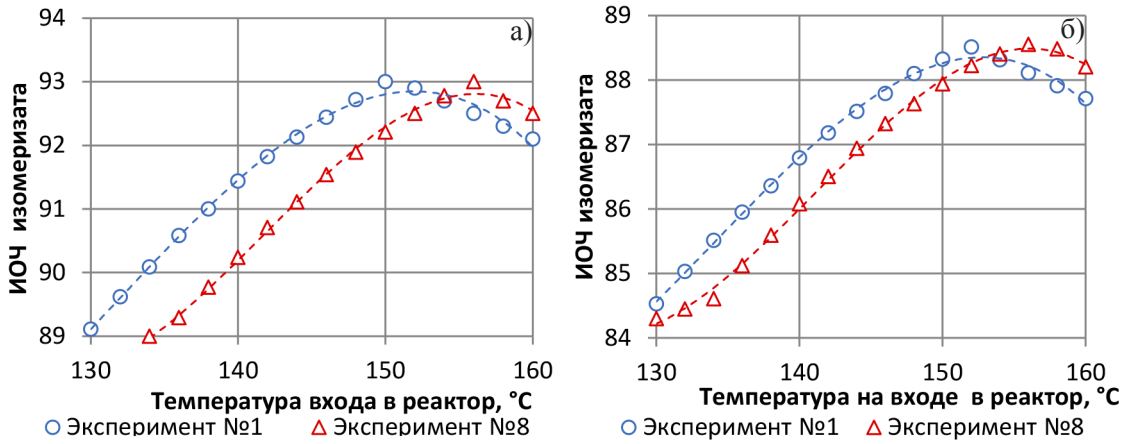


Рис. 2. *ИОЧ изомеризата в зависимости от температуры на входе в реактор: А – сульфатированный катализатор; Б – хлорированный катализатор*

изомеризации и-алканов в н-алканы.

Корректировка технологического режима с использованием математических моделей процессов изомеризации и ректификации широкой бензиновой фракции при учете колебания углеводородного состава прямогонной бензиновой фракции позволяет решить задачу по увеличению прироста октанового числа (по исследовательскому методу ИОЧ) товарного изомеризата снижением доли изопентана в составе сырьевого потока реакторного блока процесса изомеризации. Для поддержания стабильно высокого выхода и качества продукта необходимо максимально использовать ресурс по сырью процесса изомеризации при сохранении наиболее мягких условий эксплуатации катализатора.

При оптимальных параметрах работы колонны стабилизации прямогонной бензиновой фракции: расход орошения 160 м^3/ч, температура низа колонны 195 °С, степень превращения по н-C_5 увеличивается с 62,94 % до 64,44 %, а по н-C_6 с 69,82 % до 71,31 %.

Список литературы

1. *Патент РФ RU 2321575 C1, 19.06.2006. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Способ изомеризации легких бензиновых фракций // Патент России № 2321575, 2008.– Бюл. №10.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ПРОЦЕССА ЦЕОФОРМИНГА

А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ ТПУ М.В. Киргина

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

Наиболее важными тенденциями последних лет, наблюдаемыми в отрасли нефтедобычи и нефтепереработки, являются увеличение объемов потребления светлых нефтепродуктов и ужесточение требований по утилизации продуктов, получаемых в процессе добычи нефти.

Вовлечение стабильного газового конденсата (получаемого в качестве побочного продукта при добыче нефти) в процесс производства моторных топлив позволяет с одной стороны увеличить сырьевую базу при производстве светлых нефтепродуктов с другой стороны эффективно утилизировать сам конденсат.

Наиболее оптимальным процессом для использования конденсата в качестве сырья является процесс цеоформинг.

Процесс цеоформинга – это промышленно освоенная технология производства высокоок-

Таблица 1. Фракционный состав газового конденсата

Объем, %	Т, °С	Объем, %	Т, °С	Объем, %	Т, °С
$Т_{н.к.}$	28	30	46	80	85
5	34	40	51	85	92
10	36	50	57	90	103
15	38	60	64	95	133
20	41	70	73	$Т_{к.к.}$	140

тановых бензинов на цеолитных катализаторах, разработанная в России научно-инженерным центром «Цеосит». Сырьем процесса при производстве высокооктановых бензинов служат бензиновые фракции с температурой конца кипения до 200 °С.

Процесс предназначен для реализации на малотоннажных установках производства моторных топлив. При этом на одной установке цеоформинга можно производить бензины от АИ-80 до АИ-95, соответствующие требованиям ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [1] без введения каких-либо добавок и дополнительного компаундирования.

Для оценки возможности применения газового конденсата в качестве сырья цеоформинга было проведено лабораторное исследование его состава и физико-химических свойств.

Плотность конденсата при 20 °С (определение по ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [2]) составляет 0,719 г/см^3. Содержания серы (определение по ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [3]) – 30 мг/кг.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав стабильного газового конденсата

Группа углеводородов	Содержание, % об.
н-парафины	46,30
и-парафины	37,60
нафтены	15,26
олефины	0,14
ароматические углеводороды	0,59

Определение фракционного состава было проведено в соответствии с ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [4], результаты представлены в таблице 1.

Для определения углеводородного состава конденсата был проведен хроматографический анализ. Данные по групповому составу приведены в таблице 2.

Согласно данным, представленным в таблицах 1–2, конденсат имеет свойства схожие с прямогонным бензином.

Таким образом, по результатам исследований можно прийти к выводу, что рассматриваемый в работе стабильный газовый конденсат можно использовать в качестве сырья процесса цеоформинг.

Список литературы

1. *ГОСТ 32513-2013 – Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.– Введ. 01.01.2015.– М.: Стандартинформ, 2014.– 16с.*
2. *ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 15.01.2018 г.*
3. *ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 10.01.2018 г.*
4. *ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 10.01.2018 г.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА И ЕГО СМЕСЕЙ С ПРЯМОГОННЫМ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

Б.К. Аматова, М.В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н, доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bema-k@mail.ru

Реактивное топливо (авиационный керосин) предназначено для реактивных двигателей самолетов, вертолетов и ракет. На данный момент общемировое производство реактивного топлива составляет около 5 % от всего объема перерабатываемой нефти. Авиационный керосин должен обладать высоким качеством, что включает в себя: противоизносные и низкотемпературные свойства, высокую термоокислительную стабильность и большую удельную теплоту сгорания.

Дизельное топливо – это продукт прямой перегонки нефти или каталитического крекинга. В составе имеются керосиновые, газойлевые, а иногда и лигроиновые фракции. Но в сравнении с авиационным керосином, дизельное топливо обладает худшими эксплуатационными свойствами. Исходя из этого, данная работа включает в себя эксперимент со смешением авиационного керосина с дизельным топливом, с целью повышения эксплуатационных свойств второго нефтепродукта. Содержание авиационного керосина в смеси №1 составляет 5 % об, в смеси №2 – 20 % об.

В ходе работы были определены основные показатели качества нефтепродуктов и их смесей, такие как плотность, температура помутнения и температура начала кристаллизации.

Плотность испытуемых нефтепродуктов и их смесей определялась ареометром при температуре 20 °С по методике, представленной в ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [1]. Определение температуры помутнения и начала кристаллизации осуществлялось по методу, представленному в ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации [2]. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Как можно видеть из таблицы 1, помутнение чистого дизельного топлива началось при –3 °С, а полное застывание зафиксировано при температуре –18 °С. Помутнение смеси №1 было зафиксировано при –5 °С, а температура –35 °С является для данной смеси температурой застывания. Смесь №2, помутнела при температуре –8 °С, при этом полное застывание наблюдалось при температуре –36 °С.

При добавлении 5 % об. авиационного керосина к чистому дизельному топливу, наблюдалось снижение температуры помутнения на 2 °С, температуры застывания на 17 °С; добавление 20 % об. керосина позволило снизить температуру помутнения дизельного топлива на 5 °С, температуру полного застывания на 18 °С. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования смесей в зимних и арктических условиях.

Результаты определения плотности смесей, в соответствии с требованиями ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [3], свидетельствуют о возможности использования смеси №1 в качестве зимнего топлива (требования: плотность не более 843,4 кг/м^3), а смеси №2 – в качестве арктического топлива (требования: плотность не более 833,5 кг/м^3).

Исходя из этого, можно сделать вывод, что добавление авиационного керосина к дизельному топливу весьма положительно отражается на эксплуатационных свойствах последнего нефтепродукта.

Таблица 1. Основные показатели качества авиационного керосина, дизельного топлива и их смесей

№	Испытуемый продукт	Показатели качества		
		Плотность, при 20 °С, кг/м^3	Температура помутнения, °С	Температура полного застывания, °С
1	Авиационный керосин	791,8	–65	при –80 застывание не достигнуто
2	Дизельное топливо	839,3	–3	–18
3	Смесь №1	835	–5	–35
4	Смесь №2	831	–8	–36

Список литературы

1. *ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 06.03.2018 г.*
2. *ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 06.03.2018 г.*
3. *ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 06.03.2018 г.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУТЮШСКОЕ»

О.В. Анисимова, Н.Ю. Никитина
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г.Маслов

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

Торф является одним из широко распространенных твердых горючих ископаемых. На территории России сосредоточено более 40% мировых ресурсов торфа. Общая площадь торфяных месторождений составляет 80 млн. га с разведанными и прогнозными запасами торфа 200 млрд. тонн. Более 70% этих запасов приходится на территорию Западной Сибири [3].

Торф широко используется в теплоэнергетики, сельском хозяйстве, медицине, машиностроении, металлургии и в других производствах.

Торфа Западной Сибири с ее огромными торфяными ресурсами, изучены сравнительно слабо. По географическому положению республика Алтай относится к Западной Сибири. Перспективы на выявление новых месторождений торфа республики Алтай многообещающие. Поэтому исследование торфов новых месторождений является актуальным.

Целью данной работы является определение направлений использования торфов месторождения «Кутюшское» республики Алтай. Для этого был определен их групповой состав [1].

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Сравним полученные результаты с литературными данными для торфов этого типа характерных для европейской территории России (табл. 2) [4, 5].

Проанализировав полученные результаты видно, что содержание битумов в целом по торфяной залежи изменяется от 4,0 до 7,4% и соответствует содержанию битумов в торфах европейской части России. Следует отметить высокое содержание битумов в пробах торфа переходного типа и соответствие требованиям, предъявляемых к торфам для получения битумов (содержание битумов не менее 5%).

Выход водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в исследованных пробах коле-

Таблица 1. Групповой состав органической массы торфа, %

Объект исследования	Б	ВРВ+ЛГВ	ГК	ФК	Л	Ц	Суммарный выход	Ошибка
АК-1, Верховой ангустифолиум	4,5	56,6	9,3	10,7	5,1	14,3	100,5	0,5
АК-2, Верховой балтикум	4,0	33,9	36,3	6,7	8,9	3,7	93,5	6,5
АК-3, Переходный шейхцеревый	6,5	34,7	33,2	10,8	11,9	2,6	99,6	0,4
АК-4, Переходный шейхцерево-осоковый	7,4	29,3	37,4	11,6	9,0	3,7	98,5	1,5
АК-5, Переходный осоковый	5,0	32,0	34,4	10,3	9,7	4,9	96,3	3,7

Таблица 2. Групповой состав органической массы торфа, % [2]

Вид торфа	Верховой ангустифолиум	Верховой балтикум	Верховой магелланикум	Переходный пушницево-шейхцеревый	Переходный осоковый
Б	1,5–7,1	1,2–13,4	2,2–10,1	2,6–11,4	2,9–12,6
ВРВ+ЛГВ	20,9–61,4	20,9–63,1	15,6–51,5	13,6–45,9	11,5–40,2
ГК	6,6–36,1	4,6–38,9	11,7–46,2	19,3–48,3	26,8–50,3
ФК	10,9–27,3	10,0–24,0	8,7–18,9	10,0–19,0	11,3–19,1
Лигнин	2,7–12,6	0,0–13,5	4,3–23,9	5,9–20,9	7,4–17,8
Целлюлоза	0,9–15,0	0,9–20,7	2,0–14,4	1,8–10,0	1,6–5,6

блется от 29,3% до 56,6%, гуминовых кислот – от 9,3 до 37,4%, фульвокислот – от 6,7% до 11,6%, лигнина – от 5,1% до 11,9% и целлюлозы – от 2,6% до 14,3%. Сравнивая эти показатели с данными по торфам европейской части России, можно отметить, что они примерно одинаковые. Исключение составляют только пробы АК-1, АК-2 и АК-5, где содержание ФК незначительно меньше этих пределов. Данный торф можно использовать в химической промышленности для производства битумов. Кроме этого исследуемый торф может найти применение и в других отраслях.

Согласно требованиям, предъявляемым к торфу как к сырью для комплексного использования [2], пробы торфа АК-1, АК-2, АК-3 соответствуют требованиям для получения подстилочных материалов. Пробы торфа АК-3, АК-4 и АК-5 пригодны для компостирования, кроме этого их можно использовать в качестве сырья для озеленения и для производства органических и органоминеральных удобрений.

Список литературы

1. *Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения.– Минск, «Наука и техника», 1975.– 320с.*
2. *Лиштван И.И., Терентьев А.А., Базин Е.Т., Головач А.А. Физико-химические основы технологии торфяного производства.– Мн.: Наука и техника, 1983.– 232с.*
3. *Портал Информационный архив русского географического общества [Электронный ресурс].– Режим доступа: http://old.rgo.ru/torf/zapasy-torfa-v-rossii-i-v-mire/.*
4. *Раковский В.Е. Общая химическая технология торфа.– Москва, Ленинград. Государственное энергетическое издательство. 1949.– 366с.*
5. *Яцевич Ф.С. Торф – сырье для химической переработки (Физико-технические основы).– Мн.: Наука и техника, 1981.– 136с.*

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Д.А. Афанасьева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vafand@mail.ru

В настоящее время возрастает спрос на дизельное топливо, обусловленный развитием северных регионов страны и увеличением глубины переработки нефти из-за роста экспортной пошлины на мазут и тяжелые остатки [1]. Поэтому производство дизельного топлива является стратегической государственной задачей.

Исследование направлено на изучение причин использования различных технологических параметров на установках каталитической депарафинизации двух российских заводов, расположенных в г. Кириши и в г. Ачинске.

Исходными данными для исследования на математической модели [2, 3] послужили экспериментальные данные промышленных установок каталитической депарафинизации (табл. 1).

С использованием математической модели процесса каталитической депарафинизации [2, 3] было исследовано влияние давления, равного 5 МПа, на выход дизельной фракции и пре-

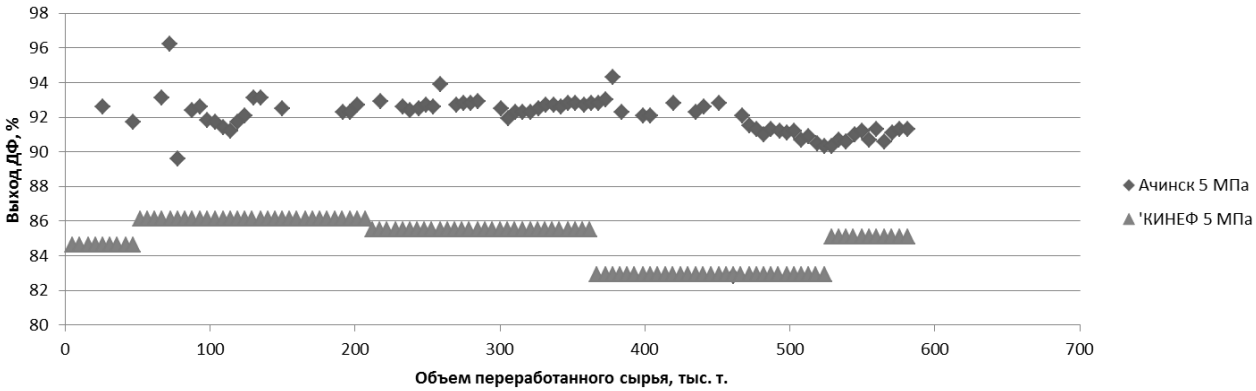


Рис. 1. *Сравнение выхода ДФ*

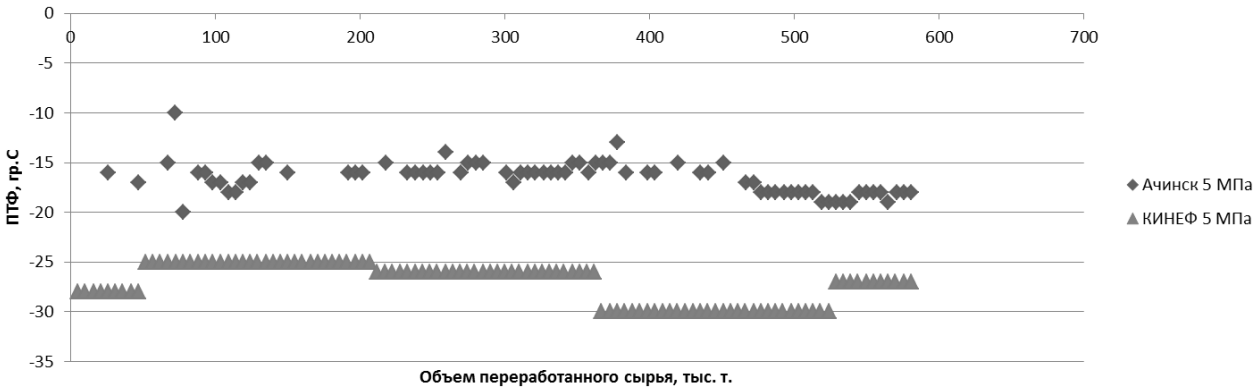


Рис. 2. *Сравнение ПТФ ДФ*

дельную температуру фильтруемости (ПТФ) полученного дизельного топлива при постоянных технологических параметрах.

По результатам исследования на модели (рис. 1) выход дизельной фракции (ДФ) с установки каталитической депарафинизации Киришского НПЗ меньше на 4–11 %, чем с установки Ачинского НПЗ, так как на заводе ООО «КИНЕФ» перерабатывается более тяжелое и серосодержащее сырье, требующее более высокого давления для переработки.

По результатам, представленным на рис. 2, низкотемпературные показатели качества дизельного топлива НПЗ ООО «КИНЕФ» лучше, так как используется сырье, содержащее меньшее количество нормальных парафинов (табл. 1).

Таблица 1. Составы сырья процесса депарафинизации

Компонент	Ачинский НПЗ	Киришский НПЗ
	Содержание, % масс.	
Н-парафины	17,11	16,95
И-парафины	27,82	26,42
Нафтены	18,24	27,48
Ароматические углеводороды	27,54	28,31
Олефины	9,29	0,84

Таким образом, причиной применения различных технологических параметров на установках каталитической депарафинизации Ачинского НПЗ и Киришского НПЗ является различных состав используемого сырья.

Список литературы

1. *Нефтепереработка в России: курс на модернизацию.– Московский нефтегазовый Центр EY, 2014.– С.1–24.*
2. *Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Франциина Е.В., Попова Н.В., Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ООО «КИНЕФ» методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2017.– №4.– С.13–18.*

3. *Францина Е.А., Белинская Н.С., Луценко А.В., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Влияние технологических параметров процесса каталитической депарафинизации среднедистиллятных фракций на его эффективность // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №11.– С.25–31.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

К.А. Баклашкина
Научные руководители – к.т.н., доцент Е.М. Юрьев, инженер К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksenija.baklashkina@gmail.com

Дизельное топливо (ДТ) – это нефтяная фракция, состоящая из широкого ряда углеводородов (УВ), таких как насыщенные, ароматические и гетероциклические. Содержание ароматических УВ подвергается жесткому контролю, так как именно эта группа соединений ответственна за большую часть несгорающих и твердых частиц в отработавших газах дизельных двигателей. Особенно опасны полициклические УВ. Ароматические соединения могут включать в своем составе сернистые соединения (СС), их содержание в больших количествах в составе ДТ также не желательно. В связи с этим непрерывно усиливающиеся природоохранные требования вынуждают особенно жестко ограничивать допустимое содержание СС в нефтепродуктах [1]. Поэтому приоритетной задачей в процессе переработки является удаление СС из нефтепродуктов.

Широко применяемый процесс гидроочистки не может справиться с поставленной задачей. Из некаталитических способов весьма актуален процесс селективного окисления СС в УВ и летучие сернистые продукты. Одним из высокоперспективных реагентов является смесь H_2O_2 с различными кислотами, активно взаимодействующая с этими соединениями и полициклоароматическими УВ, но на практике до настоящего времени не применяющаяся.

Цель данной работы – исследование группового состава дизельной фракции по итогам процесса окислительного обессеривания (ОО). Данная работа предполагает проведение процесса окислительного обессеривания как эффективного способа удаления СС.

Объектом исследования была выбрана проба прямогонной дизельной фракции с установки вакуумной перегонки ($T_{н.к.}$ = 186 °С) с содержанием общей серы 1,73 % мас..

Окисление дизельной фракции проводилось смесью H_2O_2 и HCOOH в термостатируемом реакторе при температуре 35 °С. Время проведения процесса варьировалось от 0,5 до 8 часов. Выход дизельной фракции после ОО составил 95–97 % мас.

При проведении окислительного обессеривания в период от 0 до 0,5 часов наблюдалось резкое уменьшение содержания СС в дизельном топливе. Степень конверсии СС составила 75 %. Дальнейшее увеличение продолжительности

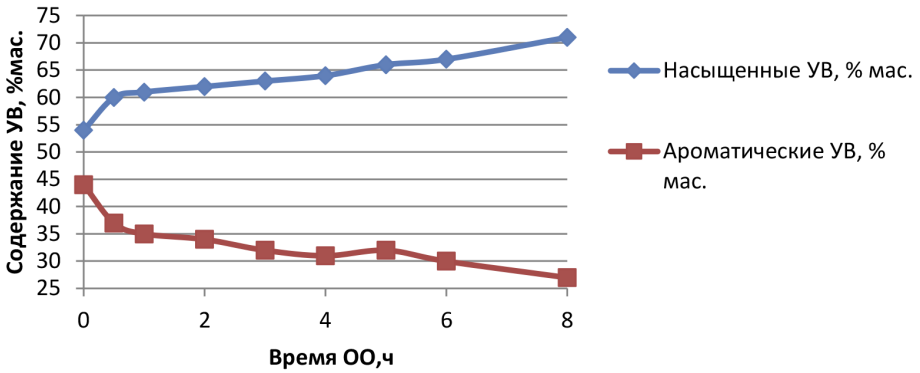


Рис. 1. *Содержание насыщенных и ароматических УВ в ДТ*

процесса окисления (вплоть до 8 часов) позволяет повысить степень конверсии СС до 92%.

Групповой углеводородный состав исходного дистиллята и продуктов его окисления устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле II степени активности по Брокману. Заполнение хроматографической колонки сорбентом производилось мокрым способом. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Затем элюируя фракции насыщенных УВ н-гексаном и ароматических УВ смесью гексан : бензол (3 : 1 по объему) и смесью спирт : бензол (1 : 1 по объему). Контроль за разделением УВ различных классов осуществлялся по цветной формалитовой реакции (рис. 1).

Как видно из графика (рис. 1) содержание насыщенных УВ возрастает. Во время проведения процесса ОО происходит разрыв двойных связей, содержание ароматических УВ снижается.

Выводы

1) Окисление дизельной фракции при помощи окислительной смеси HCOOH и H_2O_2 с последующей адсорбционной очисткой позволяет удалять 75–92% СС, содержащихся во фракции.

2) При проведении ОО в период от 0 до 8 часов происходит увеличение содержания насыщенных УВ, оно составляет 17 %мас., конверсия ароматических УВ составляет 38,6 %мас.

Список литературы

1. *Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие.– СПб.: Недра, 2009.– 828с.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РАСЧЕТА ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ СМЕШЕНИЯ

Ч.А. Батоева, А.М. Карпова
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, batoevach_95@mail.ru

Октановое число (ОЧ) является одним из важных показателей качества автомобильных бензинов. В связи с ужесточением требований к качеству моторных топлив растет количество и номенклатура применяемых модификаторов, в том числе и октаноповышающих добавок, позволяющих улучшить эксплуатационные и технические характеристики топлив.

Современным инструментом расчета физико-химических и эксплуатационных свойств является моделирование свойств смеси на основе свойств компонентов, что позволяет прогнозировать качество товарных продуктов и осуществлять управление качеством в режиме реального времени [1].

Октановые числа смешения (ОЧС) оксигенатов не являются аддитивными характеристиками и зависят от количества добавки в смеси, концентраций и свойств других компонентов, что значительно усложняет задачу разработки расчетных методов.

Целью данной работы был поиск закономерностей, описывающих изменение ОЧС октаноповышающих добавок в зависимости от свойств исходного бензина и концентрации добавки.

Объектами исследования служили образцы прямогонных бензиновых дистиллятов различных НПЗ, и ряд оксигенатов, таких как МТБЭ, изопропанол, изобутанол, этанол, этиленгликоль, амиловый и изоамиловый спирты.

Анализ результатов выполненных экспериментов позволил установить зависимость ОЧС октаноповышающих добавок от их содержания в смеси. Ряд результатов представлен на рисунках 1–2.

Следует отметить, что характер зависимости одинаков как для всех исследованных оксигенатов, так и для других типов добавок, в том числе и многокомпонентных.

Полученные зависимости позволят разра-

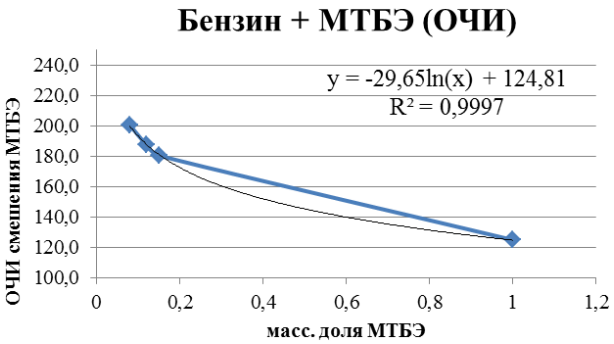


Рис. 1. *Влияние концентрации МТБЭ на ОЧИ смешения*

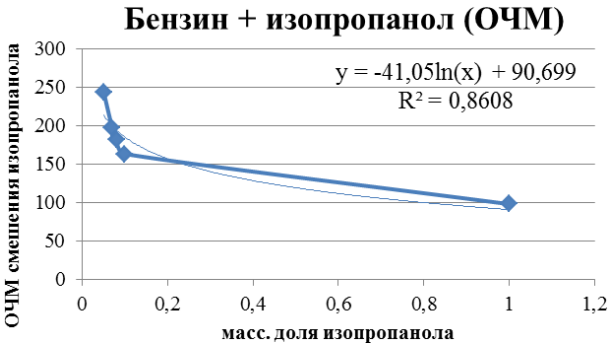


Рис. 2. *Влияние концентрации изопропанола на ОЧМ смешения*

ботать надежные методы определения октановых чисел, предложить оптимальные рецептуры смешения для получения требуемой детонационной стойкости.

Список литературы

1. *Данилов А.М. Применение присадок в топливах.– СПб.: Химиздат, 2010.– 368с.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.К. Бедарева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ekatbedr@gmail.com

В настоящее время в российской нефтепереработки наблюдается тенденция растущего спроса на процессы, связанные с переработкой высококипящих нефтяных фракций. Гидрокрекинг – наиболее распространенный вид крекинга, включающий в себя переработку высококипящих нефтяных фракций, таких как мазут, вакуумный газойль, реактивное и дизельное топливо. Повышение эффективности процесса гидрокрекинга методом математического моделирования является актуальной задачей [1].

Одним из начальных этапов разработки математической модели любого процесса переработки нефти является термодинамический анализ протекающих реакций [2]. Термодинамический анализ реакций при технологических условиях процесса позволяет оценить вероятность протекания, их обратимость или необратимость.

На основе термодинамического анализа составляется формализованная схема превращений углеводородов в процессе.

Кроме того, значения рассчитанных тепловых эффектов реакций используются в тепловом балансе процесса, а значения энергии Гиббса реакций – для расчета констант обратных реакций в случае обратимых реакций [3].

Цель данной работы – расчет термодинамических показателей реакций процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

С использованием квантово-химических методов и программного пакета Gaussian были посчитаны основные термодинамические характеристики молекул реагентов, участвующих в реакциях гидрирования ароматических соединений, такие как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия. Далее были рассчитаны термодинамические параметры реакций гидрирования ароматических соединений, протекающих в процессе гидрокрекинга вакуумного газойля, а именно изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Условия проведения процесса гидрокрекинга в промышленности, принятые в расчетах: температура 633 К и давление 158 атм.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

В результате расчетов термодинамических характеристик процесса гидрокрекинга вакуум-

Таблица 1. Реакции гидрирования ароматических соединений и основные термодинамические характеристики

№	Реакция	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/моль•К	ΔG, кДж/моль
1	Бензол + 3 • H_2 = Циклогексан	–248,03	–291,18	–63,71
2	Толуол + 3 • H_2 = Метилциклогексан	–246,63	–296,62	–58,87
3	Этилбензол + 3 • H_2 = Этилциклогексан	–242,24	–282,98	–63,11
4	О-ксилол + 3 • H_2 = 1,2-диметилциклогексан	–240,14	–288,08	–57,79
5	М-ксилол + 3 • H_2 = 1,3-диметилциклогексан	–244,47	–310,99	–47,61
6	П-ксилол + 3 • H_2 = 1,4-диметилциклогексан	–245,25	–319,24	–43,17

ного газойля было выявлено, что все реакции протекают при данных условиях промышленного процесса (Т = 633 К и Р = 158 атм) и являются обратимыми, так как изменение энергии Гиббса в ходе реакции меньше нуля.

Список литературы

1. *В.И. Топильников, М.Х. Сосна. Моделирование процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов // Химия и технология топлив и масел, 2012.– №2.– С.34–38.*
2. *Белинская Н.С., Франдина Е.В. Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013.– №2(6).– С.145–149.*
3. *Белинская Н.С. Применение метода математического моделирования для поиска оптимальных технологических параметров процессов алкилирования бензола // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013.– №1(5).– С.125–130.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ НА КАЧЕСТВО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

А.А. Бердникова, М.В. Майлин

Научные руководители – к.т.н., доцент Н.С. Белинская; к.т.н., научный сотрудник Е.В. Франдина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aab77@tpu.ru

Дизельное топливо является одним из наиболее востребованных топлив для автомобильного транспорта [1]. Каждый клиент, в зависимости от региона, выбирает самые различные присадки к топливам, а они, в свою очередь, регламентированы по точности дозировки и по количеству ввода в топливо. В связи с этим, изготавливаются установки непосредственно под потребности и нужды заказчика, чтобы качественно реализовать компаундирование топлива.

При производстве дизельных топлив необходимо добавлять определенные присадки для улучшения его характеристик и достижения требуемого качества. Существуют следующие виды присадок: депрессорные, цетаноповышающие, противоизносные, депрессорно-диспергирующие, смазывающие, антистатические, антиокислительные.

Цетаноповышающие присадки предназначены для улучшения воспламеняемости дизельных топлив в камере сгорания. В топливном балансе страны велика доля прямогонных дизельных фракций с высоким цетановым числом (ЦЧ). Плохой воспламеняемостью отличаются высокоароматизированные среднедистиллятные фракции различного происхождения. Присадки добавляются в дизельные топлива из нефтей нафтенового основания, а также в топлива из газовых конденсатов, распространённые в местах нефтедобычи [2].

Таблица 1. Условия проведения процесса

Температура, К	Давление, атм	Расстояние между молекулами, Å
298	1	4

Таблица 2. Энергия взаимодействия присадки с изопарафинами

Компонент дизельного топлива	E, ккал/моль	E, кДж/моль•K'
Изопропилнитрат	73,74	308,54
3-этилдекан	238,83	999,29
изопропилнитрат + 3-этилдекан	328,20	1373,20
Δ	15,61	65,34
2,2,4,4,6-пентаметилгептан	237,40	993,30
изопропилнитрат + 2,2,4,4,6-пентаметилгептан	327,24	1369,18
Δ	16,09	67,32
2,5-диметилундекан	257,28	1076,45
изопропилнитрат + 2,5-диметилундекан	347,09	1452,22
Δ	16,06	67,22
5-бутилнонан	257,67	1078,12
изопропилнитрат + 5-бутилнонан	347,32	1453,20
Δ	15,90	66,52
4,5-диэтилоктан	238,11	996,27
изопропилнитрат + 4,5-диэтилоктан	328,06	1372,60
Δ	16,20	67,78

В данной работе с применением квантово-химических методов рассмотрено взаимодействие углеводородов дизельного топлива и цетаноповышающей присадки через такие параметры, как энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, теплоемкость, общая энергия.

Расчеты по влиянию присадки на параметры дизельного топлива проведены с помощью программного продукта Gaussian. В качестве присадки в численных исследованиях использовался изопропилнитрат. Условия проведения процесса приведены в таблице 1. Результаты расчетов в таблице 2.

Поскольку значение энергии взаимодействия изопропилнитрата с исследуемыми изопарафинами при стандартных условиях получилось положительным, то это свидетельствует о наличие энергетического барьера для образования межмолекулярных связей между данными молекулами соединений величиной 65–67 кДж. Что свидетельствует, с одной стороны, о возможном другом механизме (радикальном) взаимодействия изопропилнитрата с изопарафинами, а с другой – о возможной необходимости изменения термобарических условий (температуры, давления) для увеличения приемистости изопропилнитрата к изопарафинам в дизельных топливах, что станет предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. *Францина Е.А., Белинская Н.С., Луценко А.В., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Влияние технологических параметров процесса каталитической депарафинизации среднедистиллятных фракций на его эффективность // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №11.– С.25–31.*
2. *Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник.– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010.– 368с.*

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Д.Ф. Богданов, А.Ю. Кузеванова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

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

Производство арктического и зимнего дизельного топлива – это актуальная тема для России. Климат на большей части территории РФ суровый, поэтому для нашей страны востребовано топливо с низкой температурой кристаллизации. Также для добычи полезных ископаемых в северных широтах необходимо морозостойкое топливо [1, 2].

Целью работы являлось исследование влияния температуры на процесс каталитической депарафинизации.

Для расчетов была использована компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации, разработанная на основе математической модели данного процесса.

В качестве исходных данных были даны два вида исследуемого сырья. Для каждого из них было проведено исследование влияния температуры на процесс каталитической депарафинизации. В результате расчетов были получены следующие зависимости:

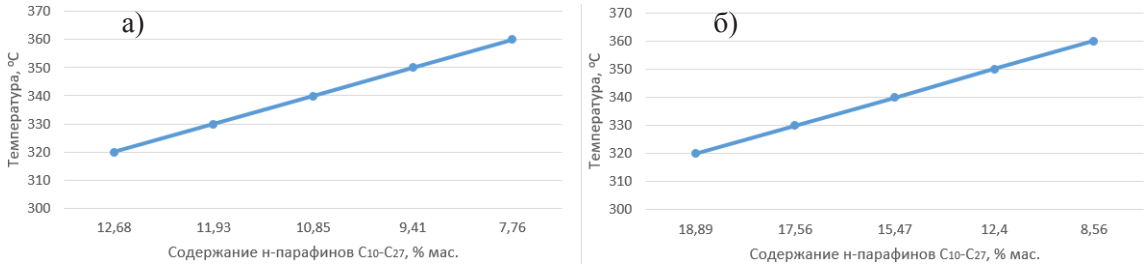


Рис. 1. *Зависимости содержания н-парафинов C_{10}–C_{27} в продукте для первого (рис. 1а) и второго состава (рис. 1б)*

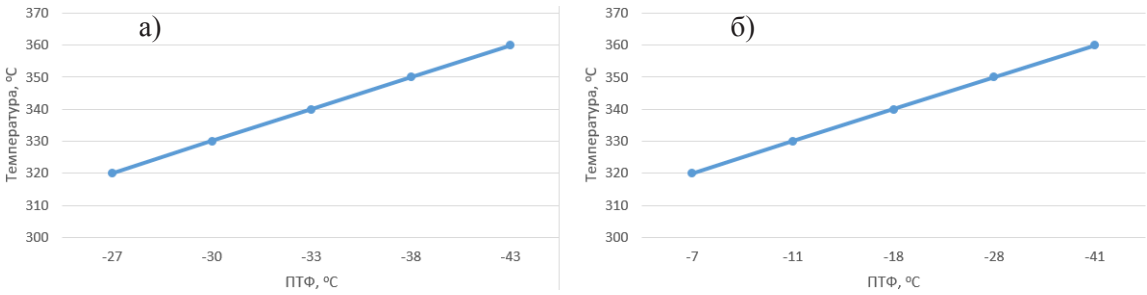


Рис. 2. *Зависимости предельной температуры фильтруемости (ПТФ) продукта для первого (рис. 2а) и второго состава (рис. 2б)*

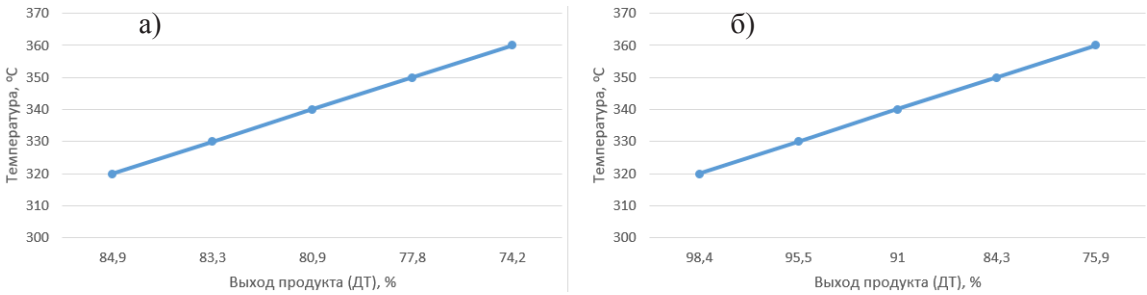


Рис. 3. *Зависимости выхода продукта для первого (рис. 3а) и второго состава (рис. 3б)*

Таблица 1. Результаты оптимизации процесса депарафинизации

Содержание н-парафинов в сырье, % мас.	Марка ДТ	Оптимальная температура, °С	Содержание н-парафинов в продукте, % мас.	ПТФ, °С	Выход ДТ, %
14,60	ЗДТ	310	13,17	–26	86,0
	АДТ	339	7,42	–44	73,5
21,69	ЗДТ	348	13,10	–26	85,8
		363	7,39	–44	73,4

ЗДТ – зимнее дизельное топливо; АДТ – арктическое дизельное топливо.

Также было проведено исследование по оптимизации температуры процесса депарафинизации для получения дизельного топлива зимних и арктических марок (табл. 1)

По выполненной работе сделаны следующие выводы:

1. Из полученных графиков видно, что повышение температуры процесса депарафинизации позволяет повысить степень превращения сырья и улучшить ПТФ продукта.

2. Компьютерное моделирование помогает предсказать, какой продукт получится при регулировании различных параметров. Так в ходе исследования подобрали оптимальную температуру для двух составов сырья для производства зимнего и арктического дизельного топлива.

Список литературы

1. *Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. Учебное пособие.– М.: Колос, 2007.*
2. *Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Франдина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2016.– №6.– С.37–46.*

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ МАЗУТА И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

С.В. Бояр

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М.А. Копытов

Институт химии нефти СО РАН

634055, Россия, г.Томск, пр. Академический 4, kma@ipc.tsc.ru

В настоящее время отчётливо наметилась тенденция снижения добычи легких и средних нефтей. Возрастающие потребности в углеводородном сырье приводят к двум способам решения возникающей проблемы – поиску и вовлечению в переработку тяжёлого сырья (тяжелые нефти, природные битумы и др.) и увеличению глубины переработки нефти.

Рациональным с точки зрения дешевизны процесса является использование предварительных термических процессов в присутствии крекинг добавок, например растительных масел.

Целью данного исследования являлось изучение термической конверсии при 435 °С мазута (температура кипения более 350 °С) в присутствии нерафинированного подсолнечного масла (НПМ).

Выбор растительного масла обусловлен тем, что оно, и продукты его разложения, обладают высокой реакционной способностью. Так же растительные масла и продукты их разложения способны выступать в роли ПАВ, что может влиять на процесс коксообразования [1].

Показано, что при введении НПМ в мазут в количестве от 2 до 8 % мас., в продуктах крекинга увеличивается содержание дистиллятных фракций (НК-360 °С) до 52,6 % мас. (рис. 1). В продуктах крекинга полученных без добавки растительного масла выход дистиллятных фракций НК-360 °С составляет 27,5 % мас.

Установлено, что увеличение содержания растительного масла более 8% нецелесообраз-

Таблица 1. Состав продуктов крекинга

Компоненты	Исходный мазут	Продукты крекинга				
		Содержание НПМ*, % мас.				
		0 %	2 %	4 %	6 %	8 %
газ	–	1,83	1,58	2,25	1,58	3,15
твердые	–	5,59	4,25	3,64	2,55	2,66
жидкие	100,00	92,58	94,17	94,11	95,87	94,19
В составе жидких продуктов:						
– асфальтены	0,40	4,95	4,92	3,60	3,82	3,81
– смолы	25,50	12,52	12,54	13,00	10,94	8,98
– масла	74,10	75,11	76,71	77,51	81,11	81,40

**НПН – нерафинированное подсолнечное масло.*

но, т.к. при дальнейшем увеличении выход дистиллятных фракций не возрастает (см. рис. 1).

Введение НПМ сказывается как на количественный, так и на качественный состав продуктов крекинга. При увеличении доли НПМ в продуктах крекинга снижается доля высокомолекулярных соединений (асфальтенов, смол, твердых продуктов), и возрастает доля углеводородных компонентов (масла).

В продуктах крекинга содержание асфальтенов снижается с 4,95 (для продуктов, полученных без добавки НПМ) до 3,60–3,81 % мас. (для продуктов, полученных в присутствии НПМ), доля твердых продуктов с 5,59 до 2,55–2,66 % мас., смол с 12,52 до 8,98 % мас. соответственно (табл. 1).

Таким образом, введение растительных масел в процессе крекинга тяжёлого углеводородного сырья позволяет увеличить выход дистиллятных фракций и снизить образование твёрдых продуктов.

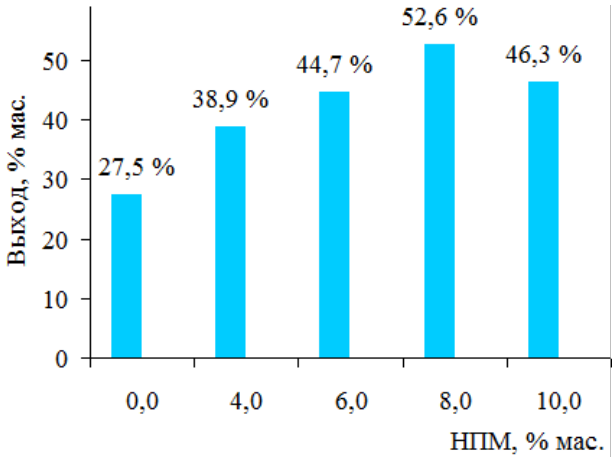


Рис. 1. *Выход светлых фракций (НК – 360 °С) в продуктах совместной конверсии мазута и НПМ*

Список литературы

1. *Капустин В.М., Глаголева О.Ф. // Нефтехимия, 2016.– Т.56.– №1.– С.3–12.*
2. *Магарил Р.З.. Теоретические основы химических процессов переработки нефти.– Ленинград: Химия, 1985.– 280с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА КОНВЕРСИЮ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В.Д. Брыль, В.В. Норин
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

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

Процесс каталитической переработки низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановые автобензины на цеолитных катализаторах является перспективным, поскольку цеолитные катализаторы показали высокую активность, устойчивы по отношению к каталитическим ядам, в их составе отсутствуют дорогостоящие благородные металлы.

Таблица 1. Результаты эксперимента

T, °C	Расход н-гекса-на/азота, мл/ч	Давле-ние, атм	Время отбора жид-кого продукта, ч	Масса жидко-го продукта, г	Масса газово-го продукта, г	Показатель преломления
375	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	20	2	15,2000	10,8000	1,5224
375	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	15	2	14,5200	11,4800	1,5255
400	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	20	2	12,3789	13,6211	1,5275
400	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	20	2	13,0000	13,0000	1,5316
450	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	15	2	9,8516	16,1484	1,5335
450	19,8 (5,5 • 10^{-3} мл/с)	15	2	10,1462	15,8538	1,5335

Превращение низкооктановых компонентов в высокооктановые происходит при сравнительно низких температурах 340–460 °C и давлениях 5–15 атм, что значительно снижает энергоемкость процесса.

Короткий период между регенерациями и высокая крекирующая способность – основные факторы, ограничивающие промышленное применение цеолитных катализаторов.

Целью данной работы являлось изучение влияния технологических параметров на активность и селективность цеолитсодержащего катализатора КН-30, что необходимо для построения адекватной модели дезактивации катализатора, оптимизации процесса и выбора направления и условий переработки различных видов сырья.

Процесс проводили в реакторе проточного типа, технологические параметры процесса и выходы продуктов представлены в таблице 1.

Состав жидких и газообразных продуктов анализировали на хроматографе «Хроматек Кристалл 5000 исп. 2», для контроля активности измеряли показатель преломления жидкого продукта (таблица 1).

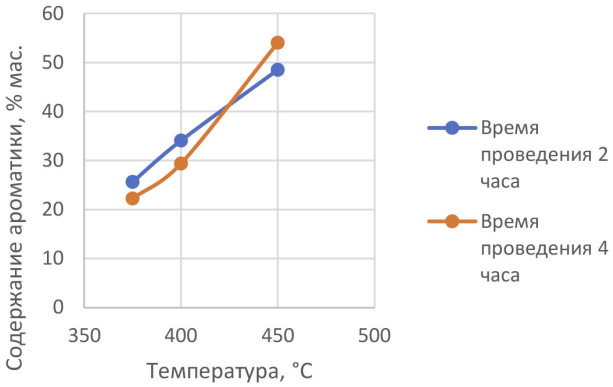


Рис. 1. *Зависимость изменения содержания ароматических углеводородов от температуры проведения процесса*

Установлено, что зависимость выхода коксогенных ароматических соединений от температуры процесса близка к линейной (рис. 1) и рост показателя преломления жидкого продукта прекращается через восемь часов проведения эксперимента, что позволило дополнить разработанную математическую модель [1] составляющей, учитывающей изменение активности катализатора.

Список литературы

1. *Optimal design of straight- run gasoline conversion on zeolite catalyst [Electronic resource] / M.A. Samborskaya [et al.] // Petroleum and Coal., 2016.– Vol.58.– Iss.7.– [P.721–725].– Title screen.– Свободный доступ из сети Интернет. Режим доступа: http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/files/downloads/pc_7_2016_samborskaya_503.pdf.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ

А.А. Бунаев
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ayur.bunaev@mail.ru

На сегодняшний день низкотемпературная сепарация является одним из процессов активно эксплуатирующихся для подготовки природного газа. Он основан на отделении жидких углеводородов посредством конденсации в условиях низких температур [1].

При моделировании этого процесса основной задачей ставится расчет составов фаз на выходе при определенных температуре и давлении.

В качестве начальных условий имеются: отсутствие жидкой фазы, температура, до которой охлаждается газ, давление, а также мольные доли компонентов в начальной смеси (z_i).

При рассмотрении двухфазной области, очевидно, что для каждой фазы сумма долей компонентов составляют единицу. При этом их значения в фазах и в начальной смеси связаны рассчитываемой общей долей пара φ:

$$z_i = \varphi y_i + (1-\varphi)\, x_i \qquad (1)$$

Которая рассчитываются по уравнению Рашфора-Райса:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{z_i(K_i-1)}{1+\varphi(K_i-1)} = 0 \qquad (2)$$

Где константы фазового равновесия задаются корреляцией Вильсона [2]:

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p}\, exp\left(5{,}37\,(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right) \qquad (3)$$

С помощью этих рассчитанных величин находятся предварительные мольные доли компонентов в фазах:

$$x_i = \frac{z_i}{1+\varphi(K_i-1)} \qquad (4)$$

$$y_i = K_i x_i \qquad (5)$$

С помощью уравнения Соава-Редлиха-Квонга затем определяются коэффициенты летучести для каждой фазы (уравнение для газовой фазы в качестве примера) [3]:

$$\Phi_{vi} = exp\left((Z_v-1)\frac{B_{pi}}{B_v} - ln\,(Z_v-B_v) - \frac{A_v}{B_v}\left(\frac{2\sqrt{A_{pi}}}{\sqrt{A_v}} - \frac{B_{pi}}{B_v}\right) ln\left(\frac{Z_v+B_v}{Z_v}\right)\right) \qquad (6)$$

После этого рассчитываются более точные константы [4]:

$$K_i = \frac{\Phi_{li}}{\Phi_{vi}} = \frac{y_i}{y_i} \qquad (7)$$

Из них, соответственно, рассчитываются более точные составы фаз, которые проверяются на сходимость – сумма долей должна быть равна единице. В случае если это не так, то проводится еще одна итерация. Однако в этом случае, и каждом последующем, в качестве предварительных констант берутся оные, рассчитанные на предыдущей.

Следующим компонентом моделирующей системы является алгоритм нахождения точки росы по углеводородам.

В начале расчета берется некоторая точка в системе координат давление-температура. При этом давление в ходе вычислений будет оставаться постоянным, в то время как температура должна быть взята заранее достаточной низкой

Таблица 1. Исходные данные для моделирования процесса сепарации

Компонент	Мольная доля	Критическое давление, кПа	Критическая температура, °С	Ацентрический фактор
CH_4	0,8122	4640,68	–82,45	0,0115
C_2H_6	0,07	4883,85	32,28	0,0986
C_3H_8	0,09	4256,66	96,75	0,1524
i-C_4H_{10}	0,0448	3647,62	134,95	0,18479
n-C_4H_{10}	0,041	3796,62	152,05	0,201
H_2O	0,049	22119,25	373,85	0,348

- такой, что обеспечит нахождение в однофазной, жидкой, области. После этого программа начнет вычисления, описанные выше, проверяя при этом значение общей доли пара – она должны быть больше нуля. Если этого не происходит, то температура проведения расчета увеличивается на заданный шаг. Программа остановит вычисления и вернет значение температуры кипения, если достигнет области, где разница общей доли пара и нуля равна бесконечно малой величине ε. Аналогично она действует и в отношении температуры конденсации. Однако, в этом случае температура постоянна, а взятое заранее низким давление – растет. Также проверяется отличие значения общей доли пара от нуля в меньшую сторону.

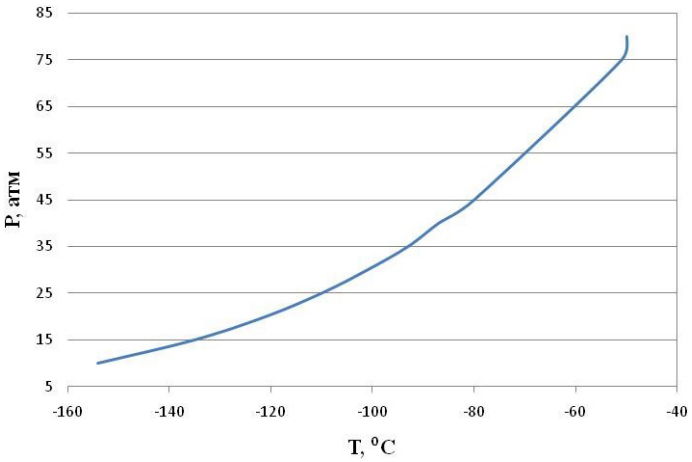


Рис. 1. *Кривая кипения углеводородной смеси*

Для проведения испытания с моделью был взят газ, свойства которого указаны в таблице 1.

Для которых, с использованием написанной программы, была построена кривая кипения (рисунок 1).

Список литературы

1. *Кобилов Х.Х., Гойибова Д.Ф., Назарова А.П. // Молодой ученый, 2015.– №7.– С.153–155.*
2. *Peng D., Robinson D.B. // Ind. Eng. Chem., 1976.– Vol.15.– Issue 1.– P.59–64.*
3. *Soave G. // Chem. Eng. Sci., 1984.– Vol.39.– Issue 2.– P.357–369.*
4. *Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов.– М.: Недра, 1992.– 272с.*

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

Н.П. Бурлуцкий
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИШПР ТПУ Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, np-bur@mail.ru

Открытый в 1922 году процесс «Синтол» положил начало технологиям углеводородных продуктов, полученных из синтез-газа. В перспективе, с вовлечением в нефтепереработку всё более тяжёлого сырья важность GTL-технологий будет только возрастать. Синтез Фишера-Тропша является одной из технологий, позволяющих получать углеводороды из различного сырья.

В данной работе был исследован катализатор, полученный методом электрического взрыва железного в среде окиси углерода [1]. Условия опытов: соотношение $CO:H_2=2:1$, давление 1,0–1,5 МПа, температура 220–270 °С, расход синтез-газа 300–600 нмл/мин.

После получения порошка методом электрического взрыва катализатор был таблетирован в гранулы размером 1–2 мм [2]. Гранулы катализатора располагаются в реакторе, представляющим собой цилиндрическое пространство вытянутой формы, обогреваемое при помощи электрического тока. Объём реактора – 10 $см^3$.

Часть опытов проводилась с предварительным восстановлением катализатора. Для этого образец был сначала просушен в течение часа в токе горячего азота (120 °С) при повышенном

Таблица 1.

Температура, °С	Серия №1			Серия №2		
	250	260	270	220	230	250
Конверсия CO, об.%	9,8	15,9	25,1	5,7	6,4	46,0
Содержание CH_4, об.%	7,5	8,7	11,5	2,8	3,8	8,7
Содержание CO_2, об.%	1,2	2,1	3,9	0,1	0,2	16,3

Таблица 2.

Температура, °С	Серия №1			Серия №2	
	250	260	270	240	250
Парафины, мольн.%	14,3	36,2	41,3	15,8	9,5
Изопарафины, мольн.%	22,2	21,7	23,4	22,8	23,3
Олефины, мольн.%	15,3	17,8	14,8	5,0	22,8
Оксигенаты, мольн.%	11,4	10,1	7,2	1,9	1,9
Нафтены, мольн.%	14,9	6,9	6,5	15,8	13,9
Ароматика, мольн.%	21,9	7,3	6,8	38,7	28,6
Масса жидкости, г*	0,73	0,92	0,99	1,28	2,15

** – приведена масса жидкости, полученная за один час опыта.*

давлении (2 МПа), после чего подвергся собственно восстановлению в токе водорода в течение трёх часов (300 °С, 2 МПа).

Ниже представлены результаты, полученные в ходе экспериментов. Отличные условия двух разных серий опытов: №1 – без восстановления, 1 МПа, 300 нмл/мин; №2 – с восстановлением, 1,5 МПа, 600 нмл/мин.

Анализ газовых продуктов показал следующее.

Анализ жидких продуктов показал следующее.

Как видно из таблиц выше, предварительное восстановление позволяет вести синтез при более выгодных условиях: для той же степени конверсии температура реакции будет ниже, а также снизятся доли побочных продуктов (метана и диоксида углерода).

Изменения касаются также и состава жидких продуктов. С применением предварительного восстановления зависимость выхода парафинов от температуры резко меняет вид с прямой на обратную (то же касается и олефинов). Зависимости выходов других групп веществ изменяются только количественно. Так, на восстановленном катализаторе образуется существенно меньше кислородсодержащих продуктов, но увеличивается доля циклических углеводородов (нафтенового и ароматического рядов).

Выход изопарафиновых углеводородов проявляет крайне слабую зависимость от управляющих параметров синтеза.

Список литературы

1. *Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. // Известия вузов. Физика, 2013.– №56.– С.164–169.*
2. *Popok E.V., Levashova A.I., Gladchenko T.M., Burlutsky N.P., Juravkov S.P. // Petroleum and Coal., 2016.– №58.– 7.– P.715–720.*

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТИ ЯРАКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Ю.А. Бурмакина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ф. Рохина

Иркутский государственный университет
664003, Россия, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1, carbon@chem.isu.ru

Нефть представляет собой сложную смесь жидких органических веществ, в которых растворены различные твердые углеводороды, смолистые вещества и сопутствующие нефти газообразные углеводороды. Основную массу нефти составляют углеводороды трех гомологических рядов – алканы, циклоалканы, арены. Ввиду высокой энергоемкости она является одним из важнейших источников энергии на долю которого приходится более 30 % мирового энергопотребления, а также нефть – основное сырье для промышленности органического синтеза, продуктами которого являются синтетические волокна, полимеры, синтетические моющие средства и множество (более пятисот наименований) других изделий для народного хозяйства. Изучение состава дает возможность не только сопоставить нефти и нефтепродукты по технологическим показателям, но и разработать способы управления ими для интенсификации процессов транспортировки, хранения, переработки нефтяного сырья.

Увеличение объема добычи нефти, разработка и освоение новых месторождений необходимы для стабильной работы нефтехимической промышленности. Сырьём ОАО «АНХК» является западносибирская нефть и рассматривается возможность частичной её замены на нефти сибирской платформы. В качестве объекта исследования использовали образец нефти Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения расположенного в 140 км от города Усть-Кут Катангского района Иркутской области. Нефть – поликомпонентная смесь органических соединений, поэтому для ее исследования мы применили комплекс химических, физических и физико-химических методов. Методом селективной экстракции выделяли кислые и основные компоненты нефти; нейтральную часть нефти и исходную нефть исследовали хроматографическими и спектральными методами. Было установлено, что групповой состав ярактинской нефти представлен преимущественно нейтральными органическими соединениями, содержание кислых и основных компонентов не превышает 1 %; содержание асфальтенов и смол составляет 2 и 8 % масс. соответственно.

Для изучения исходной нефти и её нейтральной части применяли метод адсорбционной колоночной хроматографии (элюентный вариант). В качестве адсорбента использовали силикагель L и оксид алюминия. Результаты хроматографического разделения контролировали химическими методами, методом ТСХ и по показателю преломления. Было установлено, что этот простой и доступный метод вполне пригоден для предварительного разделения поликомпонентных смесей органических соединений на отдельные группы в соответствии с их адсорбционными свойствами, но необходимо учитывать, что углеводороды, в особенности алканы, относятся к соединениям с низкой реакционной и адсорбционной активностью. Наиболее эффективно хроматографирование протекало на силикагеле L с размером зерен адсорбента 0,16–0,25 мм. При разделении на силикагеле наблюдается более четкое отделение парафинов и нафтенов от ароматических углеводородов.

Кроме того, совокупность методов ЯМР и препаративной тонкослойной хроматографии позволили уловить переход от ациклических углеводородов к циклическим [1]. Гексановые и бензольные элюаты разделяли методом препаративной ТСХ. Показано, что метод препаративной ТСХ более эффективен при использовании пластин силуфол. В отличии от платин сорбфил на этом адсорбенте алканы хорошо отделяются от алкиларенов, а ароматические углеводороды би- и полициклические в выбранных нами условиях различаются коэффициентами R_f.

Установлено, что при применении пластин «Силуфол» и соответствующих систем растворителей вполне удовлетворительно можно отделить алкиларены и алканы. Изучение элюатов исходной нефти и хроматографических зон полученных в результате препаративной ТСХ ме-

тодом ЯМР ^{1}H [1] показало, что в составе углеводородов нефти преобладают алканы. До 25% гексановых элюатов нейтральной части представлены алкиларенами, преимущественно бициклическими. В бензольных элюатах присутствуют три- и полициклические арены. Пробы, элюированные ацетоном, представлены преимущественно гетероциклическими соединениями неароматического характера, что подтверждается данными фрагментного состава ($H_{\beta 2}$, H_{γ}, H_{ap} и т.д.)

Таким образом, использованная нами схема анализа с применением хроматографических и спектральных методов может применяться для исследования различных видов нефтей.

Список литературы

1. *Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки.– М.: Химия, 2000.– 408с.*

ОЧИСТКА ПОДТОВАРНОЙ ВОДЫ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

И.Ю. Василевичев
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vasilevichev@ro.ru

В настоящее время существует проблема, связанная с содержанием в подтоварной воде, сбрасываемой на блочную кустовую насосную станцию, механических примесей и нефтепродуктов. Это влечет за собой частичные потери нефти и нарушение технологического характера, связанное с поддержанием пластового давления.

Гидроциклон или вращающийся сепаратор используется для подготовки попутно добываемой воды перед закачкой ее в пласт нефти. Аппарат эффективно очищает воду от любых взвешенных частиц, в том числе нефти.

Принцип работы вращающегося сепаратора основан на использовании центробежных сил, превосходящих силу тяжести. Очищение происходит путем сепарации частиц твердой фазы во вращающемся потоке жидкости. Центробежное поле создается в результате тангенциального ввода, дополнительные механизмы не используются.

При спиральном движении твердые включения отбрасываются центробежной силой к стенкам аппарата и спускаются через вершину конуса в шламонакопитель. Часть жидкости внешнего потока выходит из аппарата вместе с осадком. Другая часть отводится во внутреннюю область установки. Спиральное движение жидкости в гидроциклоне создает зону разрежения, которая увлекает очищенную часть внутреннего потока и выводит через центральное выходное отверстие.

На примере низконапорных водоводов системы поддержания пластового давления Южно-Ягунского месторождения было рассмотрено влияние концентрации механических примесей в сточной воде на скорость коррозии металла по нижней образующей труб. Образцы-свидетели устанавливались по нижней, боковой и верхней образующим водовода. Скорость коррозии оценивалась по гравиметрическому методу. На рис. 1 видно, что с увеличением содержания ме-

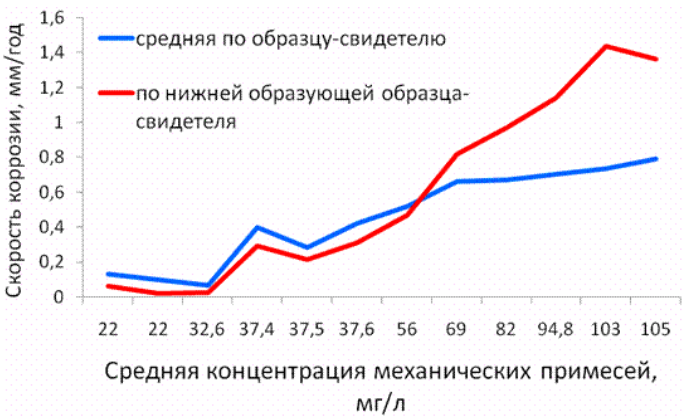


Рис. 1. *Влияние механических примесей на скорость коррозии*

ханических примесей скорость коррозии увеличивается.

Эффективность применения гидроциклонной установки представлена на рис. 2. Содержание нефтепродуктов и механических примесей уменьшается от уровня к уровню. Наибольший эффект был получен на первом этапе очистки при использовании гидроциклонной установки.

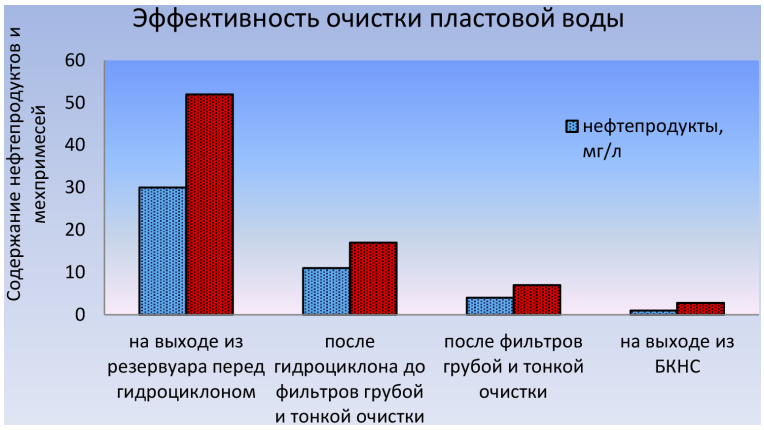


Рис. 2. *Эффективность применения гидроциклона*

Таким образом, применение гидроциклонных систем для очистки подтоварной воды от механических примесей и нефтепродуктов позволит улучшить показатели воды, закачиваемой в пласт, как с точки технологического характера, так и с точки экологического характера.

Данная установка позволит избежать заливания и кольматацию порового пространства, что в свою очередь, не будет приводить к ухудшению фильтрационно-емкостных характеристик порового пространства горных пород.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

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

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

При разделении водонефтяных эмульсий применяются деэмульгаторы. На эффективность процесса деэмульсации влияют свойства и строение реагента, взаимодействие его с оболочками глобул и механическими примесями, а также гидродинамика потока. На нефтепромыслах России применяются такие деэмульгаторы, как Реапон, Сепарол, Кемеликс, Сондерм, Альтосан и др.

Регламентируемая высокая эффективность действия данных деэмульгаторов достигается при концентрациях 15–50 г/т. Но в промысловых условиях зачастую реальная эффективность перечисленных деэмульгаторов значительно ниже регламентируемой. Объясняется это тем, что при разработке реагентов очень сложно учесть все факторы, влияющие на эффективность процесса, вследствие непрерывного изменения состава и свойств добываемых продуктов и режимов работы скважин.

Как правило, в качестве деэмульгаторов используют амиды, триазины, соединения спиртов, жирных кислот, эфиров и т.п., имеющие не поделенные пары электронов на электроотрицательных атомах, которые в свою очередь вступают во взаимодействие с молекулами и атомами. Повысить реакционную способность реагентов возможно путем увеличения заряда на атомах молекул деэмульгаторов. Посредством присоединения к органически нейтрально-заряженным молекулам протонов кислот, достигается положительный заряд, в результате чего образуются карбокатионы. Но на самом деле использование сильных кислот нецелесообразно.

На пути развития процесса переработки водонефтяных эмульсий существуют несколько способов основных решений: создание более эффективных химических реагентов и улучшение эффективности уже имеющихся деэмульгаторов. Первое решение, очевидно, является более затратным, т.к. процесс получения новых реагентов базируется на использовании дорогостоящего сырья. Второе же решение основывается на применении уже разработанных технологий, которые способствуют увеличению уровня эффективности процесса деэмульсации. Положительный результат возможен не на стадии воздействия на чистый реагент, а на стадии

его целевого использования. Так при обработке водонефтяной эмульсии магнитным полем, можно перераспределять ионы в объеме для модифицирования молекул деэмульгаторов и, соответственно, улучшения их свойств.

Эффективность деэмульгатора возрастает за счет повышения дипольных моментов и возрастания положительных зарядов на отдельных атомах. Для месторождений, которые находятся в процессе длительной эксплуатации, характерны прямые эмульсии типа Н/В, а увеличение положительных зарядов на атомах деэмульгатора, в свою очередь, активизирует взаимодействие между его молекулами и отрицательно заряженными глобулами нефти, что приводит к нейтрализации заряда последующим слиянием (рис. 1) в глобулы больших размеров [1].

Для воздействия на эмульсию магнитным полем Инжиниринговой компанией «Инкомп-нефть» при участии Уфимского государственного нефтяного технического университета были разработаны электромагнитные установки типа УМП, которые нашли свое практическое применение на Вятской площади

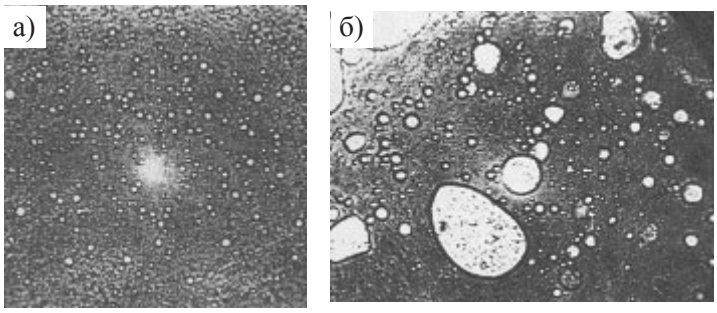


Рис. 1. *Водонефтяная эмульсия до (а) и после (б) магнитной обработки*

Арланского месторождения, на Ватъеганском месторождении, в НГДУ «Уфанефть». Монтаж индукторов произведен на параллельных байпасных линиях одного из двух сырьевых трубопроводов. Магнитным полем обрабатывается водонефтяная эмульсия, входящая в цех предварительной подготовки нефти. Подача деэмульгатора производится после магнитной обработки во внутритрубном пространстве общего потока. Электромагнитная установка способствует уменьшению расхода деэмульгатора на 15–25%.

Помимо этого магнитная обработка позволяет добиться снижения коррозионной активности минерализованной воды, что в свою очередь является очень важной задачей в процессе эксплуатации нефтепромыслового оборудования.

Список литературы

1. *Ахияров Р.Ж. и др. // Нефтегазовое дело, 2006.– №2.– С.1–6.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.В. Веревкин, Е.В. Франция, М.В. Майлин, Д.А. Афанасьева
Научные руководители – к.т.н., научный сотрудник ОХИ ИШПР Е.В. Франция;
к.т.н., доцент ОХИ ИШПР Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evgenverevkin42@gmail.com

Большой объем опытных и проектных разработок, эксплуатация промышленных установок эффективны лишь при оптимальном использовании, накопленного опыта и достижений современной науки в области моделирования химико-технологических процессов. Применение математических моделей, в свою очередь, позволяет уменьшить срок разработки и исследования, сократить число стадий при реализации опытного эксперимента, просчитать различные условия без построения реальной модели. Наиболее эффективно проектировать промышленные установки, вести процесс в оптимальных условиях [2].

Целью данной работы является исследование оптимальных технологических режимов в

реакторе депарафинизации с помощью математического моделирования. Оценка зависимости таких параметров, как температура, давление в реакторе, расход сырья и ВСГ на низкотемпературные свойства дизельных фракций.

Снижение температуры помутнения и застывания продукта (дизельного топлива) при увеличении расхода водородсодержащего газа в реакторе депарафинизации связано с усилением реакций гидрокрекинга, ведущих к образованию более легких углеводородов с низкими $Т_з$ и $Т_п$, которое вызвано сдвигом равновесия данной реакции в прямом направлении [1].

Влияние давления процесса на низкотемпературные свойства при переработке сырья в процессе каталитической депарафинизации связано со сдвигом равновесия реакций гидрокрекинга в сторону образования продуктов. Поскольку реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов, образующихся в результате реакций крекинга, протекают с уменьшением объема, приводящего к уменьшению давления в системе, то постепенное увеличение давления приводит к сдвигу равновесия этих реакций в сторону образования продукта – более легких парафинов с низкими значениями $Т_п$ и $Т_з$.

Выводы

В ходе исследования было найдено, что изменение температуры ведения процесса оказывает влияние вне зависимости от состава сырья, при повышении температуры процесса низкотемпературные свойства дизельных фракций улучшаются, вследствие усиления реакций гидрокрекинга длинноцепочечных парафинов. Наибольшее влияние на состав продукта оказывает температура в реакторе депарафинизации. Так изменение температуры в диапазоне от 300 до 360 °С температура помутнения снижаются с –1…–11 °С до –3…–37 °С, а температура замерзания снижается с –11…–12 °С до –12…–46 °С.

Изменение давления процесса депарафинизации также влечет изменение температур помутнения и застывания. При повышении давления процесса низкотемпературные свойства улучшаются, температуры помутнения и застывания снижаются [1].

При изменении давления в реакторе в диапазоне от 6,5 МПа до 8 МПа температура помутнения снижалась с –1…–11 °С до –2…–12 °С, так и температура замерзания дизельной фракции снижалась с –11…–20 °С до –12…–21 °С.

Изменение расхода ВСГ оказывает влияние на низкотемпературные свойства дизельных фракций вне зависимости от состава сырья, при повышении расхода ВСГ низкотемпературные свойства дизельных фракций улучшаются. Так при изменении расхода ВСГ в интервале от 5 до 50 тыс. $м^3$/час температура помутнения снижаются с –1…–11 °С до –2…–14 °С, а температура замерзания снижается с –11…–20 °С до –12…–24 °С.

Список литературы

1. *Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Франция Е.В., Силко Г.Ю. Оптимизация углеводородного состава сырья на установках риформинга и гидродепарафинизации методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2013.– №10.– С.14–18.2.*

2. *Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2013.– №12.– С.3–7.*

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

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

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

Каждый год в России добывают и перерабатывают миллионы тонн нефти. Важным этапом в этой технологической цепочке является качественная подготовка нефти.

Из нефтяных скважин извлекается сложная смесь, состоящая из нефти, пластовой воды, содержащей минеральные соли, попутного нефтяного газа и механических примесей (песка, бурового раствора и т.п.). В таком виде транспортировка нефти по магистральным трубопроводам экономически не целесообразна, поэтому после скважин нефть по трубопроводу направляется на установку подготовки нефти (УПН).

Подготовка нефти непосредственно на промысле занимает важное место в цепочке связанной с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти на дальнейшую переработку. Нефть, поступающая с промысла на УПН, является эмульсией, которая, как правило, никогда не бывают монодисперсной, так как содержат капли воды разных размеров.

Качество подготовки нефти влияет на эффективность и надежность работы магистрального трубопроводного транспорта, центробежных насосов, стоимость транспортировки нефти. Повышенное содержание воды, хлористых солей и механических примесей в нефти, поступающей на переработку, ухудшает качество получаемой из нее продукции, служит причиной для ускоренной коррозии и закупорки теплообменных и нефтеперегонных аппаратов. Возникают проблемы с утилизацией соленых стоков на нефтеперерабатывающих заводах.

Для предотвращения образования, а также для разрушения уже образовавшихся нефтяных эмульсий широко применяются деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые в отличие от природных эмульгаторов способствуют значительному снижению стойкости нефтяных эмульсий.

Деэмульгаторы для разрушения нефтяных эмульсий должны обладать способностью проникновения на границу раздела нефть–вода, вызывать флокуляцию и коалесценцию капель воды и хорошо смачивать поверхность механических примесей.

Наиболее значимой в настоящее время является проблема подбора деэмульгаторов таким образом, чтобы выбор отвечал не только индивидуальным особенностям конкретного вида нефти, так как она будет отличаться в зависимости от месторождения, но и был выгоден с экономической точки зрения. Также деэмульгатор не должен оказывать негативное воздействие на нефть, снижающее качественные характеристики подготовки нефти. Кроме того значительное влияние может оказать установка подготовки нефти, поскольку особенности каждой конкретной установки различны.

При подготовке продуктовой нефти используются высокоэффективные отстойные аппараты, которые совмещают в себе процессы сепарации нефтяного газа и обезвоживания нефти.

Актуальность данного исследования выражается в качественной подготовке и глубоком обезвоживании товарной нефти с целью уменьшения экономических затрат и облегчения последующей обработки.

Целью работы является оценка эффективности действия деэмульгатора для разделения водонефтяной эмульсии.

Объектом исследования является нефть Катыльгинского месторождения, которая в связи с переходом месторождения на позднюю стадию разработки имеет обводненность до 70–80 %. В качестве деэмульгатора использовался реагент Unidem ES-304 производства ООО «ОПУ-30» г. Альметьевск, представляющий собой однородную бесцветную жидкость.

В ходе работы проводилось приготовление 1 % раствора деэмульгатора в октане; перемешивание отстоявшейся водонефтяной эмульсии в гомогенизаторе типа MPW 324 в течение 15 минут при скорости 3000 об/мин; дозирование реагента в пробы в определенной концентрации; наблюдение за ходом разделения эмульсий с фиксированием промежуточных результатов. Отстаивание эмульсии проводилось при комнатной температуре. При этом через равные промежутки времени замеряли количество отделившейся воды в мерных цилиндрах, толщину эмульсионного слоя, наличие или отсутствие промежуточных слоев (так называемый «слоеный пирог»), чтобы отследить динамику рассло-

ения эмульсии.

Полученные результаты показали высокую эффективность применения Unidem ES-304 без образования промежуточных слоев на границе раздела фаз. При добавлении деэмульгатора в количестве 19 г/т уже через 5 минут наблюдается расслоение водной и нефтяной фазы по сравнению с холостой пробой, в которой граница раздела фаз появляется через 30 минут.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ CO И H_2

М.М. Григорьева, К.Б. Шалжанова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, masha5091994@mail.ru

Истощение мировых запасов нефти, удорожание энергоносителей, резкое ухудшение экологической ситуации внесло существенные изменения во взгляды на будущее энергоемких отраслей промышленности и роль различных источников углеводородного сырья. Главным направлением в производстве топлива на базе альтернативных источников является получение синтез-газа с последующей переработкой его в углеводороды по методу Фишера – Тропша (ФТ) [1].

На кафедре ХТТ и ХК были разработаны катализаторы синтеза ФТ на основе ультрадисперсных порошков (УДП) железа.

Целью данной работы является моделирование кинетики синтеза органических соединений из CO и H_2.

Были проведены экспериментальные исследования процесса синтеза Фишера – Тропша на лабораторной каталитической установке при следующих параметрах: давление 1,0 МПа, соотношение $CO : H_2 = 1 : 2$, варьировании расхода и температуры в интервале от 270 до 290 °С.

Из полученной зависимости (рис. 1) можно сделать вывод о том, что с увеличением времени контакта возрастает концентрация парафиновых углеводородов, алкены являются промежуточными продуктами. Как показывают результаты исследований (рис. 1) нафтеновые и ароматические углеводороды претерпевают вторичные превращения. Концентрация олефинов уменьшается.

В механизме образования продуктов синтеза Фишера-Тропша при разработке кинетической модели учитывалось параллельное образование углеводородов [2]. Полученные результаты экспериментальных исследований показали, что механизм образования органических соединений является более сложным, что требует корректировки кинетической модели.

С использованием полученных экспериментальных данных были уточнены значения кинетических параметров.

Результаты расчетов с применением данной кинетической модели показали удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных (табл. 1), средняя погрешность

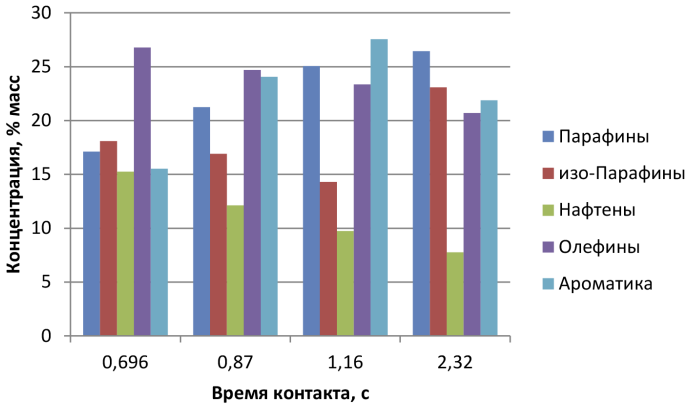


Рис. 1. *Зависимость концентраций углеводородов от времени контакта ($T = 280$ °С, $CO : H_2 = 1 : 2$)*

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных продуктов синтеза (T = 280 °С, расход 150 мл/мин.)

Компонент	CH_4	CO_2	$CO + H_2$	$C_2 - C_4$	C_{5+}
Эксперимент	28,86	38,07	17,05	9,54	6,48
Расчет	28,47	38,99	17,55	9,63	6,14

не превышает 3 %.

Таким образом, разработанную кинетическую модель можно применять при исследовании влияния параметров на выход и состав продуктов синтеза ФТ на ультрадисперсном железном катализаторе.

Список литературы

1. *Крылов О.В. Вестник РАН // 2000.– Т.70.– №2.– С.136.*
2. *Ефремова Е.В., Григорьева М.М. Разработка кинетической модели синтеза органических соединений из CO и H_2 / Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Химия (Томск, 17–20 мая 2016 г.).– Томск: Издательство ТПУ, Химия, 2016.– С.341.*

КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРЕНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГАЛИЯ

С.Н. Джалилова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Ерофеев

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

В настоящее время актуальным является вопрос рационального использования попутного нефтяного газа (далее – ПНГ), представляющий собой один из видов природного газа. Особое внимание уделяется углеводородным фракциям, извлеченным из ПНГ, являющимся дополнительным сырьевым источником развития нефтяной отрасли. В ПНГ основными компонентами являются углеводороды от метана до гексана, включая изомеры C_4–C_6.

Рациональное использование ПНГ одна из важнейших задач развития нефтегазового комплекса страны. Уровень утилизации ПНГ оказывает значительное влияние не только на экономический фактор, но и на экологическую и природоохранную составляющую, так как сжигание ПНГ в факелах приводит к значительному выбросу углекислого газа в атмосферу.

Для выполнения принятых в соответствии с Киотским протоколом обязательств, Правительство РФ 8 января 2009 года приняло Постановление №7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» которое требует предусматривать утилизацию не менее 95 % попутно добываемого нефтяного газа при разработке нефтяных месторождений [2].

Одно из направлений повышения уровня использования попутного нефтяного газа является процесс превращения газов в жидкость, позволяющая получать из углеводородных фракций ПНГ химические продукты с высокой добавленной стоимостью.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса превращения пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах в высокооктановые бензины, модифицированных оксидом галия.

Микропористые цеолиты синтезировали из щелочных алюмокремнегелей при 170–175 °С в течение 4 суток с применением спиртовой фракции по методике, описанной в [3].

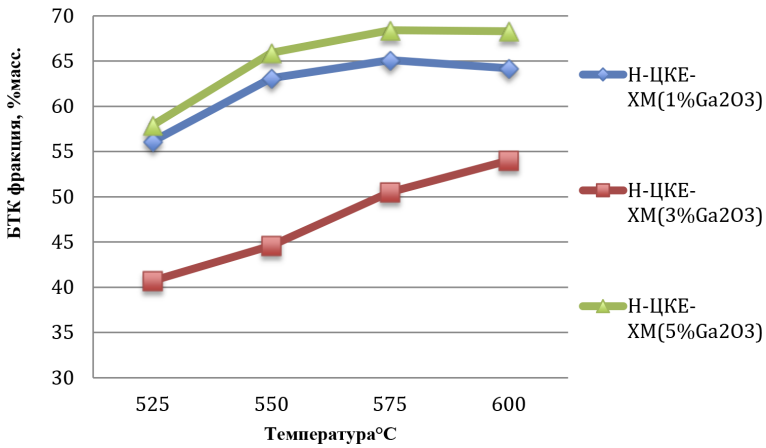


Рис. 1. *Влияние температуры процесса на выход жидкой фазы на катализаторе H-ЦКЕ-ХМ, модифицированном оксидом галия*

БТК фракция – бензол, толуол, ксилол фракция.

В активную форму Н-ЦКЕ-ХМ переводили путем обработки цеолита 1М водным раствором NH_4NO_3 с последующим высушиванием и прокалкой при 600 °С.

Конверсию пропан-бутановой фракции состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас.% на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе проводили по методике, описанной в [4].

В работе проводились исследования каталитической активности промышленного цеолитсодержащего катализатора Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированного оксидом галия. Мерой каталитической активности катализатора, является количество образующихся аренов.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода жидкой фазы от температуры процесса конверсии.

Таким образом, наибольший выход продуктов катализата наблюдается на катализаторе Н-ЦКЕ-ХМ (5% Ga_2O_3) и составляет 68,3% при 600 °С и 57,9% при 525 °С, что обусловлено условиями протекания процесса и эксплуатацией катализатора а также подтверждает большую каталитическую активность образца.

Список литературы

1. *Михайловский А.А., Корнев Г.А., Исаева Н.А. // Научно- технический журнал «Георесурсы», 2010.– №4(36).– С.47–51.*
2. *Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России №2313486, 2007.– Опубл.: 27.12.2007.*
3. *Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Успехи современного естествознания, 2017.– №7.– 7–11.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА НА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЕ

И.М. Долганов, И.О. Долганова, Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, n.chirkina96@bk.ru

Процесс низкотемпературной сепарации газа – процесс, основанный на извлечении жидких углеводородов из газов путем однократной конденсации при пониженных температурах от –10 до –25 °С с газо-гидромеханическим разделением равновесных газовой и жидкой фаз. Насколько точно пройдет разделение зависит от многих параметров и в большинстве случаев степень извлечения не превышает 60–95%, для этого на производствах при строительстве используют совокупность аппаратов, то есть, как представлено на рис. 1, сепаратор, теплообмен-

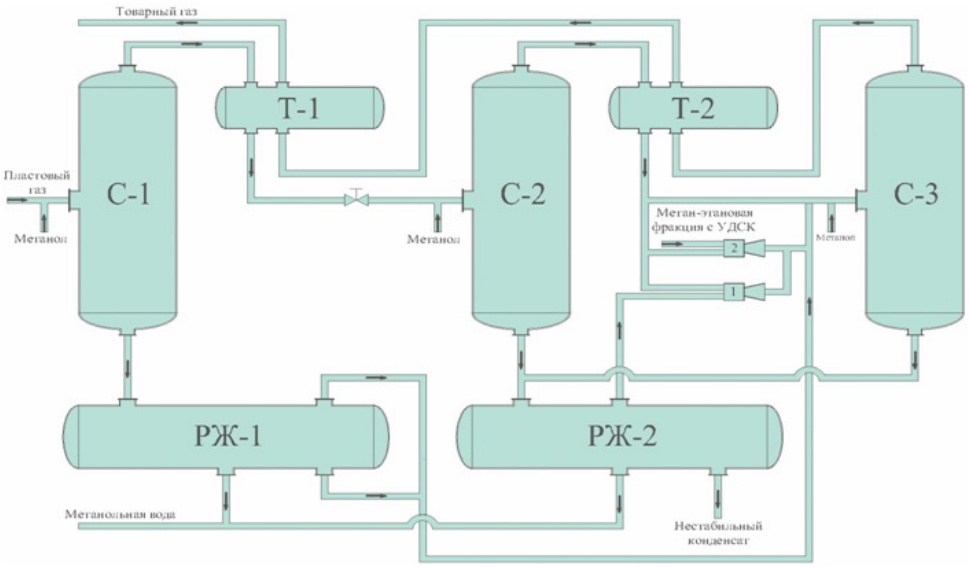


Рис. 1. *Технологическая схема процесса низкотемпературной сепарации*

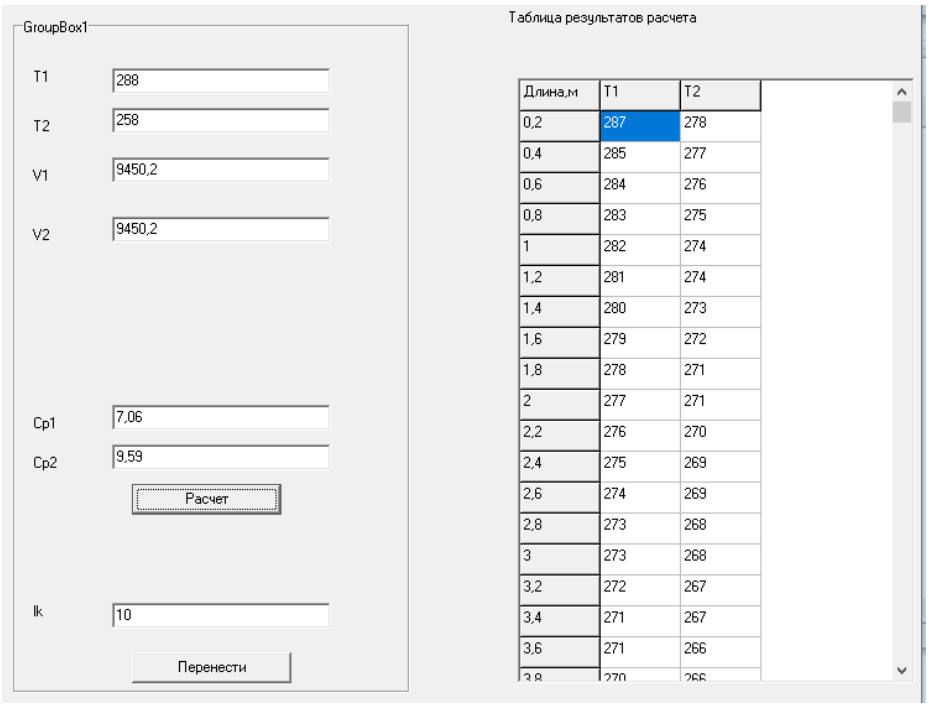


Рис. 2.

ник и разделитель жидкости.

Для исследования влияния данных аппаратов на процесс разделения необходимо изучить некоторые параметры процессов для каждого аппарата и зависимость их от построения в технологической схеме.

Для расчетов реальных процессов, происходящих в газовых сепараторах, необходима программа вычисления констант фазового равновесия пар-жидкость многокомпонентных газов, которая основана на методе последовательных приближений к решению математической задачи, а именно решение кубического уравнения (СКР) для газовой и жидкой фаз и определение коэффициентов фугитивности.

Также на процесс при смешении различных компонентов может повлиять давление насыщенных паров. Давление паров по Рейду рассчитывается через объемную долю компонентов смеси и давления их паров. Далее необходимо найти индекс смешения паров для каждого компонента, для всей смеси и по этому показателю из графика «Давление паров – Индекс ДПР» находим давление ДПР.

Влияние параметров аппаратов определяется в зависимости от их порядка расположения, а также их конструктивного строения. Поэтому каждый аппарат должен быть описан определенной моделью, например, теплообменник работает в режиме «противотока» холодного и горячего теплоносителей.

Список литературы

1. *Акберов Р.Р. Теоретические основы химической технологии // Особенности расчета фазового равновесия пар-жидкость многокомпонентных систем при использовании уравнения Соава-Редлиха-Квонга.– Казань: ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», 2011.– Т.45.– №3.– 329–335с.*
2. *Кравцов А.В., Ушева Н.В., Кузьменко Е.А., Федоров А.Ф. Математическое моделирование химико-технологических процессов.– Томск: Томский политехнический университет, 2013.*
3. *Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа.– М.: Наука, 1968.*
4. *Nasri Z., Binous H. Applications of the Soave. Redlich. Kwong Equation of State Using Mathematica // J. Chem. Eng. Japan, 2007.– V.40.– №6.– P.534.*
5. *Peng D.Y., Robinson D.B. A New Two.Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fund., 1976.– V.15.– P.59.*

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ В РЕАКТОРЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛАБ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ГОТОВОГО ПРОДУКТА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.М. Долганов, А.В. Шандыбина, И.О. Долганова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Натриевые соли сульфокислот в промышленных объемах (крупнотоннажный синтез) в России производят из сульфокислот линейных алкилбензолов (ЛАБСК), полученных путем проведения ряда последовательных стадий: алкилирование бензола олефинами с числом атомов углерода в цепи от 9 до 14; сульфирование полученных линейных алкилбензолов (ЛАБ) и получение сульфированных ЛАБ (ЛАБС); нейтрализация ЛАБС с получением смеси поверхностно-активных веществ (ЛАБСК).

Синтетические моющие средства (СМС) обычно включают мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием [1].

Сульфирование возможно производить концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом SO_3. Однако при сульфировании серной кислотой, в результате разбавления образовавшейся по реакции водой, она теряет свойства сульфоагента, что вынуждает вводить большое количество кислоты, необходимой для реакции. Эти недостатки можно устранить, если для сульфирования использовать серный ангидрид SO_3 [2].

Происходит взаимодействие: ЛАБ и АБСК, в результате образуются сульфоны и вода. В массе АБСК имеются непрореагировавшие ЛАБ, которые взаимодействуют с серным ангидридом, образуя воду. Протекание данных побочных реакций в производстве АБСК наиболее вероятно.

1. $АБСК + ЛАБ \leftrightarrow сульфон + H_2O$
(ΔG, кДж/моль = –1,3; ΔH, кДж/моль = –227,6)

2. $ЛАБ_{непр.} + SO_3 \rightarrow PhSO_2R + H_2O$
(ΔG, кДж/моль = –274,5; ΔH, кДж/моль = –197,8)

$PhSO_2R$ – эфир сульфокислоты;

В результате двух реакций образуется вода в реакторе сульфирования, которая приводит к уменьшению доли АБСК в готовом продукте. Переизбыток воды приводит к увеличению серной кислоты в составе АБСК, недостаток к образованию высоковязкого компонента.

Предполагается, что недостаток или избыток воды в реакторе сульфирования приводит к ухудшению АБСК.

Влияние ароматики в ЛАБ и воды на процесс сульфирования

Ароматика в ЛАБ варьировалась от 4 до 6 % масс.

При уменьшение воды, ароматика в ЛАБ

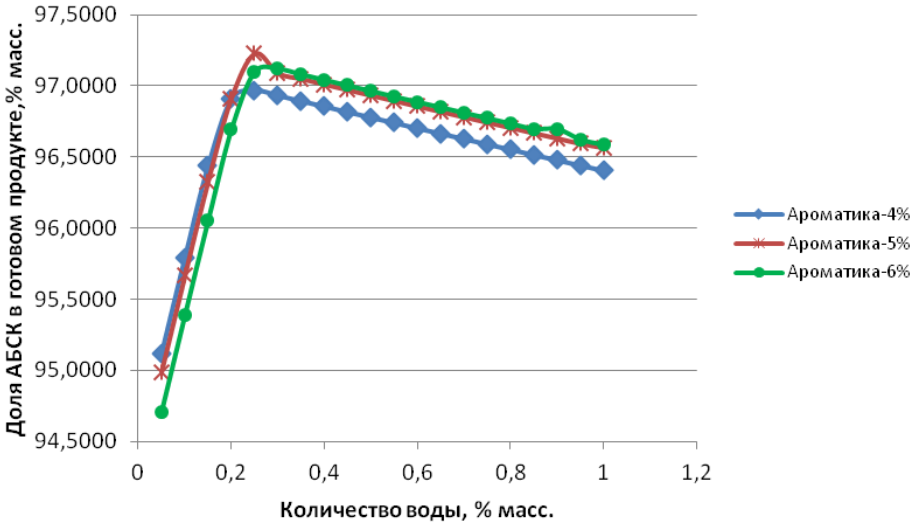


Рис. 1. *Влияние ароматики в ЛАБ и воды на процесс сульфирования*

начинает возрастает, следовательно возрастает концентрация высоковязкого компонента. Важное значение имеет какое количество воды присутствует в реакторе. Чем больше содержание ароматики в ЛАБ, тем меньше концентрация АБСК и больше требуется воды.

Наша программа позволяет рассчитывать оптимальную воду в зависимости от состава сырья и содержания в ЛАБ ароматики, поэтому было бы хорошо подключить автоматическое регулирование влажности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00487.

Список литературы

1. *Баннов П.Г. Процессы переработки нефти.– М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001.– 625с.*
2. *Borovinskaya E.S. Experimental investigation and modeling approach of the phenylacetonitrile alkylation process in amicroreactor // Chemical Engineering & Technology, 2009.– V.32.– №6.– P.919.*

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

И.О. Долганова, А.В. Шандыбина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Производство синтетических моющих средств (СМС) относится к крупнотоннажным нефтехимическим процессам. СМС содержат мицеллообразующие поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющим, смачивающим и антистатическим действием. Сырьем для производства прекурсоров СМС – смеси алкилбензосульфокислот (АБСК) являются парафиновые углеводороды, извлеченные адсорбцией на цеолитах из керосиновой фракции нефти, которые в дальнейшем претерпевают химические превращения на следующих стадиях: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов на Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). В жидкой фазе HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ путем присоединения молекулы серного ангидрида SO_3, с получением АБСК, т.к. ЛАБ сам по себе не является поверхностно-активным веществом [1, 2] .

Влияние соотношения мольного соотношения SO_3/ЛАБ на показатели процесса сульфирования

На рис. 1 представлена зависимость вязкости и доли АБСК от мольного соотношения SO_3/ЛАБ.

При возрастании мольного соотношения SO_3/ЛАБ доля АБСК в выходном потоке сначала увеличивается, так как SO_3 взаимодействует со всем имеющимся количеством ЛАБ. Далее доля АБСК снижается за счет протекания реакции образования сульфонов, скорость которой увеличивается в кислой среде.

При поддержании соотношения SO_3/ЛАБ в пределах, определенных для конкретной доли ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования, значение доли АБСК будет выше минимально допустимого значения – 96 %мас.

В табл. 1 показан эффект от поддержания оптимального соотношения SO_3/ЛАБ, который достигается при соблюдении указанных рекомендаций.

Таким образом, соблюдение рекомендаций

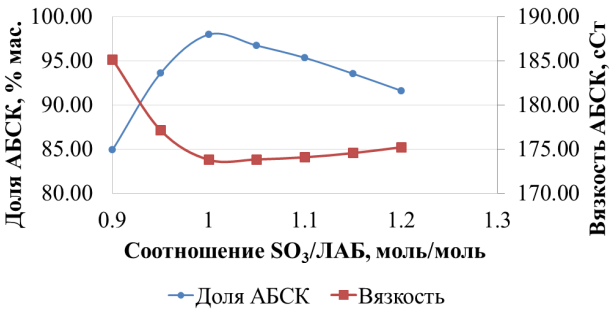


Рис. 1. *Зависимость вязкости и доли АБСК от мольного соотношения SO_3/ЛАБ*

Таблица 1. Эффект от поддержания оптимального соотношения SO_3/ЛАБ, который достигается при соблюдении указанных рекомендаций

Дата	Доля ароматических углеводородов в сырье реактора дегидрирования, % мас.	Фактические параметры		Оптимальные параметры	
		Расход серы	Доля АБСК, % мас.	Расход серы	Доля АБСК, % мас.
01.01.2014	0,57	323,97	96,93	315,12	97,42
25.06.2015	0,84	320,00	95,99	304,95	97,17
27.09.2014	0,45	317,21	97,7	309,5	98,23

по поддержанию оптимальных параметров процесса сульфирования в зависимости от состава сырья на предыдущих стадиях позволит увеличить выработку целевого продукта – АБСК – более, чем на 1 % мас.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00487.

Список литературы

1. *Гоголев А.Г., Бровко А.В. Экологическиек аспекты производ- ства ЛАБ-ЛАБС // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001.– №4.– С.38–39.*
2. *Баннов П.Г. Процессы переработки нефти.– М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001.– 625с.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОЭНТРОПИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПОДГОТОВКИ ГАЗА

В.О. Елшин
Научный руководитель – к. т. н., доцент Е.А. Кузьменко

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

Самой распространенной технологией промысловой подготовки газа является процесс низкотемпературной сепарации, применение которого обусловлено не только возможностью обеспечения всех необходимых требований к транспортировке, но и низкими экономическими затратами за счет использования эффекта сброса давления пласта для ступенчатого понижения температуры.

В настоящее время наиболее важной проблемой на газоконденсатных месторождениях является ярко выраженное падение давления пласта в процессе их разработки, и как следствие, невозможность обеспечения режима низкотемпературной сепарации по традиционной технологической схеме.

Предварительно проанализированы экспериментальные данные с установки комплексной подготовки газа (УКПГ) и подготовлен блок исходных данных для расчета температуры на выходе ТДА (табл. 1).

Предложен следующий алгоритм расчета температуры газового потока на выходе из ТДА:

Энтальпия газового потока на выходе из ТДА определяется по формуле:

$$I_0 = A + B(1{,}8 \cdot T_1 + 32) + C(1{,}8 \cdot T_1 + 32)^2 = 281{,}7344175 \text{ кДж/кмоль}$$

где A, B, C – коэффициенты, полученные в результате аппроксимации экспериментальных значений; C_j – концентрация газовой смеси.

Действительный перепад энтальпии в ТДА рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{Q \cdot \mu_{газа}}{G \cdot 2\nu} = 0{,}000802363 \text{ кДж/кмоль},$$

где Q – холодопроизводительность, кВт; $\mu_{(газа)}$ – вязкость газа, $м^2/с$; G – массовый расход газа, кг/с; 2v – коэффициент, учитывающий внешние утечки.

Энтальпия газового потока на выходе из ТДА определяется по формуле:

$$I = I0 - I = 281{,}7336162 \text{ кДж/кмоль}$$

Температура газового потока на выходе из ТДА рассчитывается по формуле:

Таблица 1. Исходные данные для расчета

Состав газа	% моль	Давление газа на входе в ТДА, P_1	4,70, МПа
Метан	87,7952	Давление газа на выходе из ТДА, P_2	6,04, МПа
Этан	4,2497	Температура газа на входе в ТДА, T_1	23,43, °С
Пропан	2,7753	Температура газа газа на выходе из ТДА, T_2	–23,47, °С
Изо-бутан	0,5728	Массовый расход газа, G	123,48, кг/с
Бутан	0,5492		
Изо-пентаны	0,0963	Коэффициент,учитывающий внешние утечки, 2v	0,98
Пентан	0,0051		
C_6^+	0,0133	Холодопроизводительность, Q_0	52,73 кВт
Кислород	0,0083		
Азот	3,1514		

$$T_2 = \frac{\frac{-B+\sqrt{B^2-4C(A-I_K)}}{2A} - 32}{1,8} = -24,106\ °C$$

Сравнение полученного значения температуры газового потока на выходе из ТДА (–24,196 °С) с экспериментальным значением (–23,47 °С) показало хорошее совпадение и позволяет судить о правильности выбранного алгоритма расчета.

Список литературы

1. *Оганесян А.В. Разработка метода расчета и проектирования водородных турбодетандеров с улучшенными эксплуатационными характеристиками.– Воронеж: Воронежский государственный университет, 2006.– 20с.*
2. *Кембел Д.М., Очистка и переработка природных газов // учебное пособие для специалистов нефтегазовой области, 1977.– 352с.*

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОРОШОК ЖЕЛЕЗА – ОСНОВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

А.А. Жданов
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alex10.95@mail.ru

На современном этапе развития нефтехимической промышленности в нашей стране становится очевидным, что применяемые в промышленности технологии не являются ресурсоэффективными, в большинстве своем не инновационны и не отвечают западным стандартам по экологии. Точным и конкретным подтверждением данных проблем является ситуация с попутным нефтяным газом: вместо переработки и получения дополнительной финансовой выгоды, его сжигают, что приводит не только к экономическим убыткам, но и значительно ухудшает экологическую обстановку в районе добычи сырья.

Один из способов решения данной проблемы – применение на самом месторождении или в ином месте установок получения жидких углеводородов (УВ) по методу синтеза Фишера-Тропша (СФТ). СФТ позволяет из синтез-газа

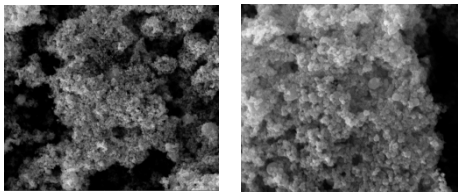


Рис. 1. *Снимки поверхности УДП-Fe, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3d*

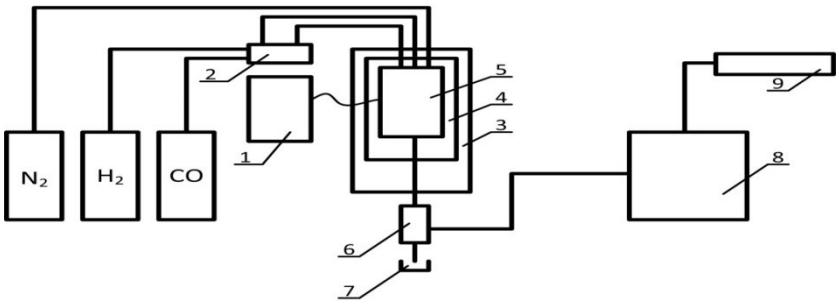


Рис. 2. *Технологическая схема лабораторной каталитической установки:*

1 – регулятор температур; 2 – блок дозирования газов; 3 – термошкаф; 4 – рубашка реактора; 5 – реактор; 6 – сепаратор; 7 – приёмник; 8 – хроматографический комплекс; 9 – вытяжка

(смесь CO и H_2) получать УВ различного строения. Применение различных типов реакторов, технологических режимов и катализаторов позволяет настраивать процесс в соответствии с поставленной задачей.

Основа СФТ – катализатор. Для данного исследования используется катализатор на основе ультрадисперсного порошка железа (УДП-Fe), полученного методом электрического взрыва проводника определенного состава. УДП-Fe предоставляется сотрудниками Лаборатории №12 Инженерной школы новых производственных технологий ТПУ.

СФТ проводится на лабораторной каталитической установке (рис. 2). Данная установка позволяет в ходе синтеза проводить газовые хроматограммы, что дает возможность оперативной регулировки процесса.

План проведения лабораторных исследований следующий: после подготовки установки и катализатора к работе задаются необходимые объёмные расходы для CO и H_2 (30 : 60 или 100 : 200 нмл/мин соответственно) и температура синтеза (250, 260 и 270 °C). В результате проводится при каждой температуре по два опыта с разными временами контакта (6,5 и 2 секунды).

В настоящий момент целью опытов является нахождение оптимальных условий для реализации процесса на данном катализаторе и составление максимально точного механизма химических превращений в ходе СФТ.

Из анализа газового продукта установлено, что при одинаковых температурах в опытах с временем контакта в 6,5 сек степень конверсии CO выше в среднем на 20 %, побочных продуктов (CH_4 и CO_2) образуется меньше на 1–2 об. %. Анализ жидких продуктов показал высокое содержание ароматических соединений, что осложняет применение продукта напрямую в качестве моторного топлива.

Дальнейшие исследования будут связаны с детальным изучением механизма реакций на катализаторе и получением больших объём продукта.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

И.В. Зырянова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 0909ziv@mail.ru

Гидрокрекинг тяжелого нефтяного сырья относится к процессам глубокой переработки нефти и позволяет перерабатывать атмосферные и вакуумные газойли в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью.

Катализаторы гидрокрекинга обладаю бифункциональной природой: гидрирующую функцию в них выполняет активный металл, а кислотную – носитель.

Катализаторы промышленных процессов переработки нефтяных фракций составляют значительную долю эксплуатационных затрат нефтеперерабатывающего предприятия. Поэтому прогнозирование и продление срока службы катализаторов являются первостепенными задачами рационального управления процессом производства [1].

Срок службы катализаторов процессов глу-

бокой переработки нефти относительно небольшой в силу природы тяжелого сырья данных процессов, содержащего серу, смолы, металлы, а также высоких температур процесса [2, 3]. Кроме того, дезактивация катализаторов происходит вследствие отложения кокса на их поверхности.

Целью данной работы является исследование накопления кокса на катализаторах, применяемых в реакторах промышленного процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Сырьем процесса гидрокрекинга являются легкий и тяжелый вакуумные газойли.

В данной работе объектом исследования является двухступенчатая установка гидрокрекинга. Такая схема позволяет получать максимальных выход моторных топлив.

На первой ступени процесса гидрокрекинга происходит удаление серы и азота, а также частичный крекинг сырья.

Разделение продуктов первой и второй ступени процесса осуществляется в общей системе сепарации, стабилизации и ректификации гидрогенизата. В процессе получают следующие основные продукты: сжиженный углеводородный газ, легкая и тяжелая нафта, дизельное и реактивное топливо [4].

По результатам анализа накопления кокса на катализаторах, следует что, содержание кокса на катализаторах гидроочистки и гидрокрекинга, выгруженных из реактора Р-2, выше, чем из реактора Р-1 в среднем на 1,2 % мас. Максимальное количество кокса обнаружено на катализаторе гидроочистки расположенном на пятых слоях Р-1 и Р-2. Для Р-2 количество кокса почти в три раза больше, чем в Р-1.

Расход квенча ВСГ по слоям катализатора и по реакторам отличается. В первом реакторе на второй слой квенч ВСГ не подавался; на третий, четвертый и пятый слой расход квенча ВСГ составлял около 600, 13500, 13700 м^3/ч соответственно. Во втором реакторе на второй слой подача квенча ВСГ составляла около 1500 м^3/ч, на третий, четвертый и пятый слои – 400, 16000, 5500 м^3/ч.

На основании обработки технологических данных, взятых за период тестового пробега, выявлено, что количество подаваемого ВСГ на пятый слой реактора Р-2 в три раза меньше по сравнению с Р-1 и в среднем составляет 5500 м^3/ч.

Данная закономерность объясняет значительно большее количество кокса на пятом слое катализатора, так как водород гидрирует образующиеся коксогенные структуры, вызывающие дезактивацию катализатора.

Список литературы

1. *Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Франщина Е.В., Попова Н.В., Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ООО «КИНЕФ» методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2017.– №4.– С.13–18.*
2. *Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А., Петров С.М., Лахова А.И. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №4.– С.4–8.*
3. *Вутолкина А.В., Глотов А.П., Егазарьянц С.В., Таланова М.Ю., Синникова Н.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрокрекинг вакуумного газойля на биметаллических Ni-Mo сульфидных катализаторах на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS // Химия и технология топлив и масел, 2016.– №5.– С.32–39.*
4. *Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П.– Спб.: ЦОП «Профессия», 2011.– 944с.*

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА СМЕСИ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА И ОСТАТКОВ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

А.А. Кислинская, Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева
Научный руководитель – ассистент Г.Ю. Назарова

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

В виду потребности увеличения глубины переработки нефтяного сырья в технологии каталитического крекинга вовлекают тяжелые нефтяные фракции – остатки вторичных процессов переработки нефтяного сырья, экстракты, гачи, мазуты, гудроны и др. При переработке остаточного сырья, выход кокса в процессе значительно выше, чем при переработке вакуумных дистиллятов, что приводит к снижению активности катализатора и низкому выходу целевого продукта – бензиновой фракции.

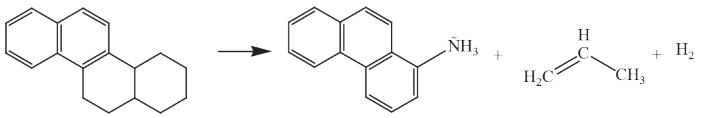


Схема 1.

$\Delta_r H^0_{810}$ = 169,53 кДж/моль; $\Delta_r G^0_{810}$ = –119,68 кДж/моль

Целью работы является разработка математической модели процесса каталитического крекинга смеси вакуумного дистиллята и остатков вторичных процессов нефтепереработки.

Математическая модель основана на формализованной схеме превращений углеводородов [1], при этом термодинамический анализ реакций с применением методов квантовой химии показал, что при технологических условиях процесса (равновесная температура сырь яи катализатора 810 К) возможен крекинг нафтено-ароматических углеводородов с образованием би- и трициклической ароматики:

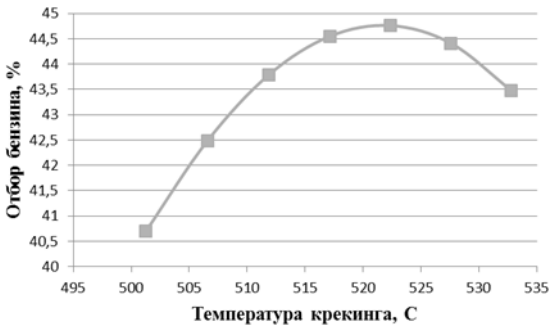


Рис. 1. *Отбор по бензину в зависимости от температуры крекинга*

Математическая модель представлена системой обыкновенных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов реагирующих веществ по времени контакта для реактора идеального вытеснения с начальными условиями $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$. $T_0 = T_{н.р.}$.

$$\begin{cases} \dfrac{dC_i}{d\tau} = W_j \\ \rho_{см} c_{см} \dfrac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^{n} (\pm \Delta H_j) W_j \end{cases}$$

где dC_i – изменение концентрации i-группы углеводородов, моль/л; τ – время контакта, с; W_j – скорость химической реакции; dT – изменение температуры ΔrH^o_j – тепловой эффект химической реакции при температуре теплового равновесия сырья и катализатора, кДж/моль; $\rho_{см}$, $c_{см}$ – плотность и теплоемкость потока, кг/м^3, кДж/кг•К; $T_{н.р.}$ – температура начала реакции, К.

Максимальная относительная погрешность (таблица 1) по отбору продуктов составляет не

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные данные по выходу продуктов каталитического крекинга и групповому составу бензина

Поток	эксп.	расч.	Δ, отн.	Группа УВ в бензине	эксп.	расч.	Δ, отн.
бензин	44,04	44,63	1,33	н-парафины	7,32	7,45	1,78
легкий газойль	18,32	17,51	4,44	и-парафины	23,90	23,84	0,26
тяжелый	13,01	12,65	2,79	олефины	31,97	31,82	0,46
газ+рефлюкс	19,73	20,46	3,70	нафтены	10,74	11,15	3,83
кокс	4,76	4,76	0,00	ароматика	26,06	25,74	1,24

более 5,0 % мас., по групповому составу бензина крекинга – не более 4,0 % мас.

С применением математической модели процесса каталитического крекинга, возможно оценить влияние состава сырья, активности катализатора, технологического режима на температуру процесса, а соответственно состав и выход светлых фракций и кокса и осуществить подбор оптимальных параметров технологического режима. При этом важно учитывать, что при увеличении температуры процесса бензиновая фракция проходит через максимум в области 520–525 °С, вследствие увеличения скорости реакций крекинга углеводородов бензиновой фракции в компоненты жирного газа. При этом пик по выходу бензина изменяется при изменении состава перерабатываемого сырья, что необходимо учитывать при оптимизации процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

Список литературы

1. *Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. // Катализ в промышленности, 2017.– 17(6).– С.477–486.*

О НЕАДДИТИВНОСТИ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ

М.С. Костень, М.В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kosten.ms@ya.ru

Товарные автомобильные бензины, получаемые в результате сложных многостадийных процессов компаундирования по заданным рецептурам смешения, являются приоритетным продуктом нефтеперерабатывающих заводов, ввиду неизменной востребованности на рынке.

Однако к товарным бензинам предъявляются жесткие требования по целому ряду параметров, причем несоответствие хотя бы по одному из них запрещает реализацию полученного продукта, то есть ведет к потере сырьевых и временных ресурсов предприятия.

Во избежание подобных ситуаций используются методики прогнозного расчета свойств товарных бензинов, которые позволяют просчитать параметры товарного бензина до начала его производства.

Одной из важных, нормируемых в [1] характеристик товарных бензинов является испаряемость, характеризуемая, в частности, фракционным составом. Как было отмечено ранее, прогнозный расчет фракционного состава товарных бензинов позволит своевременно скорректировать рецептуры смешения для предотвращения получения неликвидных продуктов.

Данная работа посвящена расчетному определению фракционного состава смесей компонентов и определению наиболее точного метода расчета.

К сравнению предлагаются аддитивный метод, предполагающий наличие экспериментально определенных фракционных составов для каждого из смешиваемых компонентов, и программный метод, использующий для расчета данные об индивидуальном углеводородном составе компонентов, реализованный в программном комплексе «Compounding».

Для выполнения работы были закуплены

Таблица 1. Перечень исследуемых образцов

№ образца	Компания дистрибьютор	Марка
Образец 1	ПАО «Газпром нефть»	АИ-95
Образец 2	ПАО «Лукойл»	АИ-95
Образец 3	ПАО НК «Роснефть»	АИ-95

Таблица 2. Составы исследуемых смесей

Название	Объемные доли, % об.		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Смесь 1	50	–	50
Смесь 2	–	50	50
Смесь 3	50	50	–
Смесь 4	–	30	70

Таблица 3. Сравнение различных методик расчета

Параметр	Смесь 1					Смесь 2				
Доля отгона, %об. при:	Эксп.	Адд. расч.	Расч. по хр	Δ Хр	Δ Адд	Эксп.	Адд. расч.	Расч. по хр	Δ Хр	Δ Адд
70 °С	32,3	34,9	43,5	11,20	2,63	33,6	35,3	40,7	7,06	1,69
100 °С	54,4	55,2	62,6	8,20	0,81	54,7	55,5	58,2	3,50	0,80
150 °С	87,4	86,9	93,9	6,50	0,53	86,8	86,8	83,1	3,66	0,05
Т к.к., °С	196,5	198,2	197,7	1,20	1,75	199,9	198,8	204,3	4,33	1,18
Параметр	Смесь 3					Смесь 4				
Доля отгона, %об. при:	Эксп.	Адд. расч.	Расч. по хр	Δ Хр	Δ Адд	Эксп.	Адд. расч.	Расч. по хр	Δ Хр	Δ Адд
70 °С	33,8	36,1	43,1	9,30	2,29	32,9	34,8	41,0	8,17	1,93
100 °С	53,4	54,3	60,2	6,78	0,85	54,6	55,9	59,9	5,31	1,29
150 °С	83,5	83,9	85,2	1,67	0,40	87,6	88,2	90,3	2,70	0,57
Т к.к., °С	207,1	205,3	208,6	1,52	1,75	196,6	195,9	199,3	2,70	0,68

образцы товарных автомобильных бензинов трех различных марок. Сведения о закупленных образцах представлены в таблице 1.

Для каждого образца были экспериментально определены фракционный и индивидуальный углеводородный составы.

Далее, из закупленных образцов были приготовлены смеси для исследования, составы которых представлены в таблице 2.

Затем были экспериментально определены фракционные составы полученных смесей. В то же время был рассчитан фракционный состав смесей по углеводородному составу компонентов, а также как аддитивная сумма фракционных составов компонентов. Сравнение полученных результатов приведено в таблице 3.

Сравнение погрешностей показывает, что точность аддитивного расчета выше, однако при отсутствии экспериментальных данных по фракционному составу компонентов, возможно использовать метод, реализованный в программе «Compounding». Метод характеризуется погрешностью сопоставимой с погрешностью расчета фракционного состава для отдельных компонентов.

Список литературы

1. *ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [Электронный ресурс].– Электрон. дан. URL:http://vsegost.com, свободный.– Дата обращения: 01.02.2018 г.*

УЛЬТРАДИСПРЕСНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ CO И H_2

Л.А. Лисовская
Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

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

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) позволяет получать широкий спектр газообразных, жидких и твердых продуктов. Современные исследования направлены, в основном, на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом желаемых продуктов [1]. Катализаторами СФТ являются металлы VIII группы, наиболее активные: Ru, Co, Fe, Ni. Наиболее перспективными катализаторами СФТ считаются в настоящее время кобальтовые и железные системы, которые позволяют получать жидкие и твердые парафиновые углеводороды с селектив-

Таблица 1. Состав жидких продуктов синтеза

Группа веществ	Парафины	Изопарафины	Ароматические УВ	Нафтены	Олефины
Концентрация	14,1	21,5	44,5	14,3	4,7

ностью до 90% [2].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника в среде оксида углерода, в синтезе жидких углеводородов по методу ФТ.

Исследования проводились на каталитической установке, которая работает при повышенном давлении, ее схема представлена на рисунке 1.

Объем загружаемого катализатора был равен 6 см^3, суммарный расход реагентов – 300 мл/мин. Условия синтезов: давление 1,5 МПа, температурный интервал 220–250 °С, соотношение реагентов H_2:CO 2:1. Длительность каждого опыта составляла не менее 6 час с момента установления стационарного режима. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». Жидкие продукты синтеза подвергались анализу по ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

Перед синтезом проводилось восстановление образца катализатора при температуре 300 °С в токе водорода. Начало синтеза контролировалось по составу газа, выходящего из реактора. Жидкие продукты синтеза начинали собираться в секции сбора жидкости вертикального сепаратора при температурах 220–230 °С.

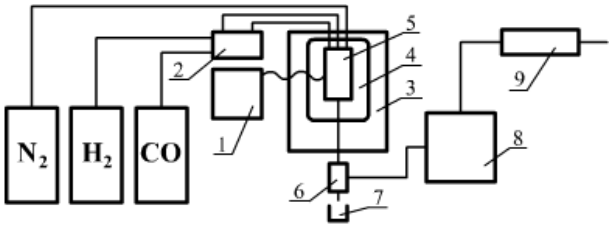


Рис. 1. *Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – приёмник, 8 – хроматографический комплекс, 9 – вытяжка*

Общей степени превращения CO порядка 10% удалось достичь уже при температуре 220 °С. Повышение температуры выше 240 °С не рассматривалось, так как в этом случае происходит резкое увеличение концентраций побочных газообразных продуктов синтеза – диоксида углерода и метана, что является нецелесообразным. Состав жидких продуктов синтеза приведен в табл. 1. Выход жидкости в расчете на 1 м^3 переработанного синтез-газа в данном случае незначительно уменьшился до 40,5 г.

Таким образом, предварительное восстановление ультрадисперсных железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша позволяет не только снизить температурный режим синтеза, но и повлиять на качественный состав получаемых жидких продуктов. При этом, невысокие значения выхода жидкого продукта в расчете на 1 м^3 газа не позволяют использовать проточные установки синтеза, необходима обязательная организация рецикла непрореагировавшего газа.

Список литературы

1. *Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Получение жидких углеводородов из природного газа // Газохимия, 2008.– С.65–70.*
2. *3. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Процесс Фишера-Тропша и оксо– синтез // Соросовский Образовательный Журнал, 1997.– Т.19.– №3.– С.7–69.*

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ПРИ ВЕДЕНИИ ПРОЦЕССА В ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Франчина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Изучение свойств и предсказание поведения сложных систем как естественных, так и искусственных невозможно без построения моделей этих систем. В зависимости от природы исследуемой системы могут применяться физические или математические модели. Как правило, для изучения сложных систем, применяются математические модели, поскольку обладают рядом преимуществ по сравнению с физическими моделями.

Необходимость применения метода математического моделирования для систем химической промышленности продиктована актуальностью проблемы эффективности процессов производства, и особенно каталитических процессов, т.к. возможности метода физического моделирования ограничены при применении их для целей оптимизации процессов и прогнозирования межрегенерационного цикла катализаторов.

В данном исследовании расчеты проведены с помощью математической модели процесса депарафинизации. Математическая модель была дополнена функцией оптимизацией поиска оптимального температурного режима процесса в зависимости от прочих входных параметров (качество сырья, расход сырья, кратность ВСГ) [1].

Управляемыми параметрами процесса депарафинизации являются расход сырья, кратность ВСГ и температура в реакторе. Поскольку расход сырья определяется потребностью в продукте, оптимизацию процесса проводили по температуре и кратности ВСГ.

В исследовании [1] о влиянии кратности ВСГ на выход продукта, ПТФ и активность катализатора были предложены рекомендации по значениям кратности в зависимости от плотности сырья, которые были учтены при проведении расчетов.

Целью оптимизации по температуре явля-

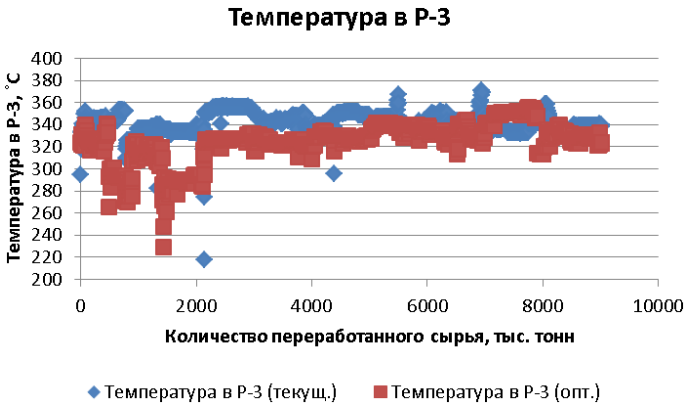


Рис. 1. *Текущая и оптимальная температуры в Р-3*

Таблица 1. Эксплуатационные показатели установки депарафинизации

Выход ДФ, тыс. тонн							
Год	2012	2013	2014	2015	2016	2017	Сумма
Текущий режим	921	1125	1954	1752	1538	397	7687
Оптимальный режим	940	1179	2013	1756	1605	401	7894
Прирост выхода ДФ при работе при оптимальном температурном режиме, %	2,0	4,6	2,9	0,2	4,2	1,0	2,6
Относительная активность на конец периода, отн. ед							
Текущий режим	0,55						
Оптимальный режим	0,96						
Средняя температура в Р-3							
Текущий режим, °С	341						
Оптимальный режим, °С	334						

ется определение значения такой температуры процесса, при которой достигается температура предельной фильтруемости продукта (дизельной фракции) минус 26 °С, как правило, эта температура соответствует и максимальному выходу дизельной фракции, поскольку завышенная температура процесса приводит к увеличению выхода бензиновой и газовой фракций и уменьшению выхода дизельной фракции.

Расчет показывает, что при оптимальной кратности ВСГ и температуре процесса возможно получение бóльшего выхода продукта в среднем на 2,6 % в год, процесс допустимо вести при температуре несколько ниже (в среднем ниже на 5–7 °С, рисунок 1) без потери качества продукта, кроме того значительно уменьшается коксонакопление и сохраняется активность катализатора (таблица 1).

Список литературы

1. *Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Lutsenko A.S., Maylin M.V., Afanasyeva D.A. // Petroleum and coal, 2017.– V.59.– Issue 6.– P.911–917.*

ОЦЕНКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЯХ

М.В. Майлин, А.А. Бердникова
Научные руководители – к.т.н., научный сотрудник Е.В. Франтсина; к.т.н. Н.С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, maylin_max@mail.ru

Сегодня к дизельным топливам помимо низкотемпературных характеристик, предъявляют требования по соответствию цетановому числу. Так как вследствие улучшения низкотемпературных харатеристик цетановое число сильно снижается необходимым является введение в дизельное топливо цетаноповышающих присадок, механизм которых до сих пор не полностью изучен.

Предположительно механизм объясняется стабилизацией образующихся свободных радикалов при распаде молекулы алкилнитрита на начальной стадии горения топлива (распадаются связи атома кислорода). Эти свободные радикалы улучшают воспламенение топлива примерно на 2–3 ед. цетанового числа за каждые 0,1 % массовой части добавки в топливе [1].

Целью данной работы была оценка энергий взаимодействия молекул изопропилнитрата (как цетаноповышающей добавки) и н-парафинов в условиях работы дизельного двигателя с применением квантово-химических методов. В качестве условий работы двигателя были взяты наиболее «жесткие» условия – температура 2273 К, давление – 5,0 МПа. Для расчета энергий взаимодействия н-парафинов и изопропилнитрата использовался программно-расчетный продукт Gaussian, с возможностью проведения квантово-химических расчетов химических реакций. Для построения моделей веществ использовалась программа GaussView.

В качестве метода расчета выбран метод тео-

Таблица 1. Начальные параметры проведения исследования

Вещество	H, HF	E, кал/моль	H, кДж/моль	E, Дж/моль • К
Изопропилнитрат + н-декан	–787,76	666,03	–2069221,86	57,32
Изопропилнитрат + н-ундекан	–826,79	710,42	–2171738,6	56,90
Изопропилнитрат + н-додекан	–865,82	755,01	–2274261,41	57,21
Изопропилнитрат + н-тридекан	–904,85	799,44	–2376783,63	56,81
Изопропилнитрат + н-тетрадекан	–943,88	843,93	–2479305,18	56,78
Изопропилнитрат + н-пентадекан	–982,91	888,51	–2581824,26	57,16
Изопропилнитрат + н-гексадекан	–1021,94	932,95	–2684346,65	56,89
Изопропилнитрат + н-гептадекан	–1060,97	977,46	–2786868,47	56,86
Изопропилнитрат + н-октадекан	–1100,00	1021,93	–2889390,25	56,86

рии функционала плотности DFT. Метод теории функционала плотности обладает достаточной точностью для расчета углеводородов дизельной фракции [2]. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)) [3, 4].

Для оценки энергий взаимодействия были взяты парафиновый углеводороды одного гомологического ряда начиная с н-декана и заканчивая н-октадеканом. Также для численных вычислений в качестве присадки была использована молекула изопропилнитрата.

В таблице 1 приведены значения энергии взаимодействия н-парафинов и изопропилнитрата.

Исходя из данных таблицы, можно предположить, что эффект увеличения цетанового числа дизельного топлива (в данном случае н-парафинов) объясняется некоторым взаимодействием веществ друг с другом. Данное взаимодействие может быть охарактеризовано энергией взаимодействия. Как видно из табл. 1 величина энергии положительна и предположительно скорость реакции образования радикалов увеличивается вследствие уменьшения значения энергетического барьера и, чем больше данная энергия, тем на большую величину увеличивается цетановое число.

Список литературы

1. *Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник.– СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010.– 368с.*
2. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Киселева С.В., Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия, 2013.– Т.53.– №4.– С.302–312.*
3. *Бурштейн К.Я., Бурыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии.– М.: Наука, 1989.– 104с.*
4. *Герзелиев И.М., Гюльмалиев А.М., Попов Ю.С., Хаджиев С.Н. Термодинамическое и квантово-химическое исследование реакции окислительного дегидрирования этана в этилен // Нефтехимия, 2015.– Т.55.– №2.– С.154–162.*

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЫРЬЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Г.Ю. Назарова, Т.А. Шафран, А.А. Кислинская
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Применение цеолитсодержащих катализаторов в технологии каталитического крекинга позволило значительно сократить время контакта сырья и катализатора и обеспечило значительное увеличение выхода целевых продуктов. Вместе с тем, важной проблемой является необратимая дезактивация катализаторов тяжелыми металлами, содержащимися в сырье крекинга, снижающая эффективность технологии и увеличение расхода свежего катализатора в систему.

Целью работы является прогнозирование активности цеолитсодержащих катализаторов в зависимости от содержания тяжелых металлов в сырье каталитического крекинга с применением математической модели процесса.

В работе предложен количественный учет влияния концентрации ванадия и никеля на активность катализатора крекинга при математическом моделировании процесса в соответствии с [1], поскольку они оказывают наибольшее дезактивирующее действие. Так, в потоке воздуха в процессе регенерации происходит образование оксидов из металлов, адсорбированных на

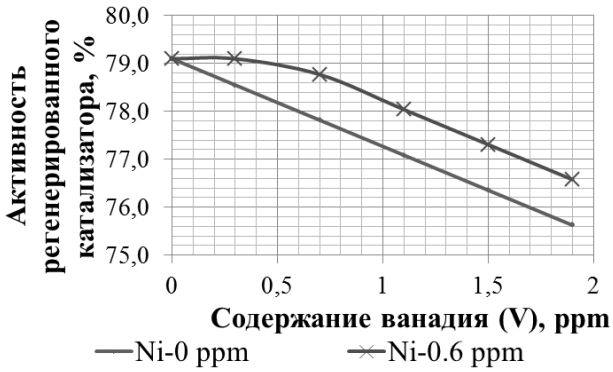


Рис. 1. *Активность катализатора в зависимости от содержания ванадия и никеля*

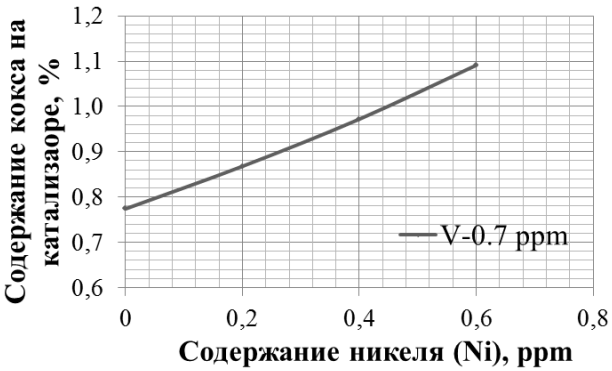


Рис. 2. *Содержание кокса на катализаторе в зависимости от содержания никеля*

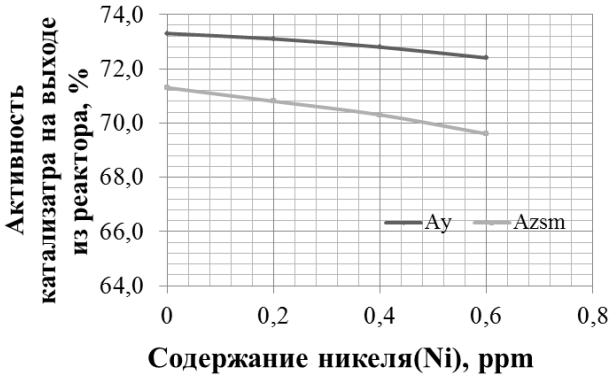


Рис. 3. *Активность катализатора в зависимости от содержания никеля*

поверхности катализатора [2]:

$$2Ni + O_2 = 2NiO \bullet 4V + 5O_2 = 2V_2O_5 \qquad (1)$$

Далее при взаимодействии оксида ванадия с водяным паром происходит образование ванадиевой кислоты (2):

$$V_2O_5 + 3H_2O = 2H_3VO_4 \qquad (2)$$

При контакте ванадиевой кислоты с катализатором происходит деалюминирование цеолита (3), снижение активности катализатора и общего объема пор что, кстати, препятствует отложению кокса на катализаторе:

$$2H_3VO_4 + Al_2O_3 = 2AlVO_4 + 3H_2O \qquad (3)$$

С одной стороны, никель снижает дезактивирующее действие ванадия при взаимодействии с ванадиевой кислотой (4), что приводит к снижению деалюминирования каркаса цеолита, сохранению площади поверхности, кислотных центров и его активности (рисунок 1):

$$2NiO + 2H_3VO_4 = Ni_2V_2O_7 + 3H_2O \qquad (4)$$

С другой стороны, никель (C_{Ni}) способствует увеличению дегидрирующей функции катализатора (ϒ), следствием этого является значительное коксообразование на катализаторе, снижение его активности по высоте реакционного аппарата и выхода целевых продуктов (рисунки 2, 3): $\Upsilon = 0{,}142 \bullet e^{1{,}1554 \cdot C_{Ni}}$

Выполненные расчеты относительно массы катализатора, находящейся в системе реакторно-регенераторного блока (380 тонн), показали, что при переработке годового объема сырья (2,4 млн. т) при увеличении содержания на 1,9 ppm активность катализатора снижается на 3,5%, одновременное увеличение никеля на 0,6 ppm снижает дезактивирующее действие ванадия, активность катализатора при этом снижается на 2,52%. Вместе с тем, при увеличении содержания никеля в сырье крекинга на 0,6 ppm при постоянном содержании ванадия (0,7 ppm) возрастает содержание кокса на катализаторе с 0,774 до 1,02 %мас., активность катализатора на выходе из реактора снижается на1,7 и 0,9% в отношении реакций, протекающих на цеолитах Y и ZSM-5.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

Список литературы

1. *Борзаев Х.Х. Дисс. канд. хим. наук.– Москва: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015.– 178с.*
2. *Etim U.J., Xu B., Bai P., Ullah Rooh, Subhan F., Yan Z. // Journal of Energy Chemistry, 2016.– Vol.25.– P.667–676.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ПРОЦЕССА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

А.С. Новикова, Н.С. Белинская, Е.В. Франция
Научный руководитель – доцент Н.С. Белинская

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

Задача производства низкозастывающих нефтепродуктов, удовлетворяющих современным требованиям, особенно актуальна в связи с суровыми климатическими условиями нашей страны.

Одним из важных критериев эксплуатационной эффективности дизельных топлив, являются низкотемпературные свойства, значениями которых определяется подвижность дистиллятов, структурообразование и выпадение осадка.

Содержание нормальных парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле от 10 до 27, характеризующихся высокими температурами плавления [1], оказывает значительное влияние на низкотемпературные свойства дистиллятов. Даже небольшое содержание таких углеводородов резко повышают температуру застывания и температуру помутнения дизельных топлив.

В соответствии с Изменением №1 от 1 марта 2012 г. в ГОСТ Р 52368-2005, содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) не должно превышать 8 % мас. [2].

Целью работы являлся расчет процесса каталитической депарафинизации в моделирующей системе Aspen Hysys для исследования вли-

Таблица 1. Состав сырья процесса депарафинизации

Компонент		Н-парафины C_{10}–C_{27}	Н-парафины C_5–C_9	Олефины	Нафтены	И-парафины	Моноароматические УВ	Полиароматические УВ	Сероводород
Сырье-1	% мас.	19,19	1,15	2,50	38,91	18,25	18,82	1,12	0,06
Сырье-2		17,09	0,58	2,10	35,00	24,36	19,68	1,09	0,10
Сырье-3		16,12	0,69	1,09	29,19	29,92	21,68	1,23	0,08

Таблица 2. Состав ВСГ

Компонент		Водород	Метан	Этан	Пропан	н-бутан	и-бутан	н-пентан	и-пентан	парафины C_{6+}	Сероводород
ВСГ-1	% мас.	42,30	17,46	13,13	11,93	4,11	5,20	0,90	1,95	0,90	2,12
ВСГ-2		30,30	20,96	17,12	14,87	5,51	5,76	1,37	2,54	1,52	0,05
ВСГ-4		25,78	18,67	14,90	16,44	6,72	7,60	2,09	3,95	3,80	0,23

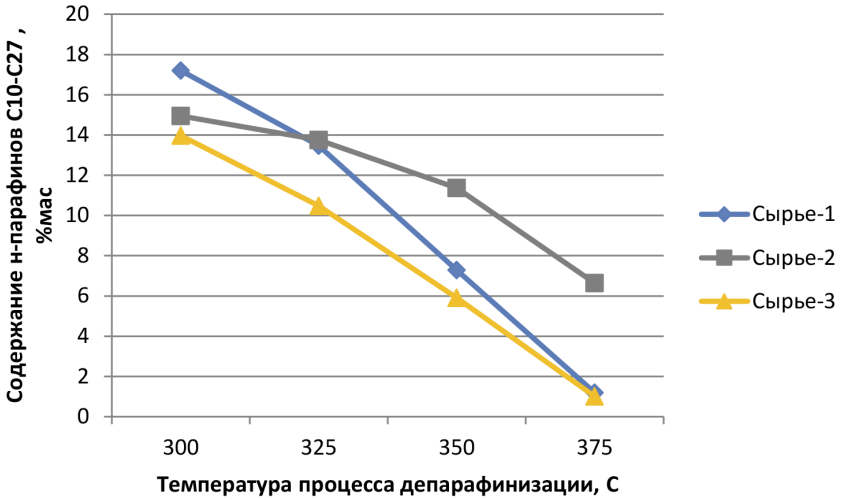


Рис. 1. *Зависимость выхода н-парафинов C_{10}–C_{27} от температуры в реакторе депарафинизации*

яния температуры в реакторе депарафинизации на выход н-парафинов.

В данной работе были получены зависимости выхода н-парафинов от температуры в реакторе для 3 составов сырья.

Результаты расчета представлены на рис. 1.

По результатам расчетов можно сделать вывод, что с увеличением температуры в реакторе депарафинизации от 300 до 375 °С для сырья-3 с высоким содержанием н-парафинов их выход падает на 13 %. Для сырья-1,2 , где содержание С10–С27 в исходной смеси было меньшим, выход н-парафином значительно снижается на 16 % до 1 % мас.

Список литературы

1. *Гультяев С.В. Физико-химические свойства дизельных топлив Западной Сибири / С.В. Гультяев, А. М. Глазунов, В. В. Дрогалев, С. Г. Агаев // Новейшие технологические решения и оборудование: Материалы III общероссийской конференции, 19–21 апреля 2015 г.– Кисловодск.*
2. *ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – Введ. 2006-07-01. Изм. №1 2012.03.01.– М.: Изд-во стандартов, 2014.– 34с.*
3. *Белинская Н.С., Франдина Е.В., Зырянова И.В., Луценко А.С., Майлин М.В., Иванчина Э.Д. Расчеты на модели и мониторинг работы колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив // Химическая промышленность сегодня, 2017.– №5.– С.3–8.*

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ МОДЕЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ

А.А. Орешина[1], И.В. Литвинец[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.Е. Мойзес[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sasha.oreshina.94@mail.ru

[2]Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г.Томск, пр. Академический 4

Парафиновые углеводороды (ПУ) в нефтяных дисперсных системах (НДС) при понижении температуры изменяют свое пространственное положение при этом уменьшается их энергия теплового движения. Вследствие этого образуются первичные центры кристаллизации, и затем происходит увеличение размеров образующихся кристаллов, что приводит к формированию твердой пространственной трехмерной сетки во всем объеме НДС [1]. При понижении температуры происходит резкое ухудшение реологических характеристик НДС. На сегодняшний день существует множество способов улучшить вязкостно-температурные свойства НДС, но согласно литературным данным, самым эффективным является применение химических реагентов (присадок).

Цель данной работы – установить влияние присадок на основе полиалкилметакрилатов на вязкостно-температурные свойства парафинистых и высокопарафинистых нефтяных модельных систем.

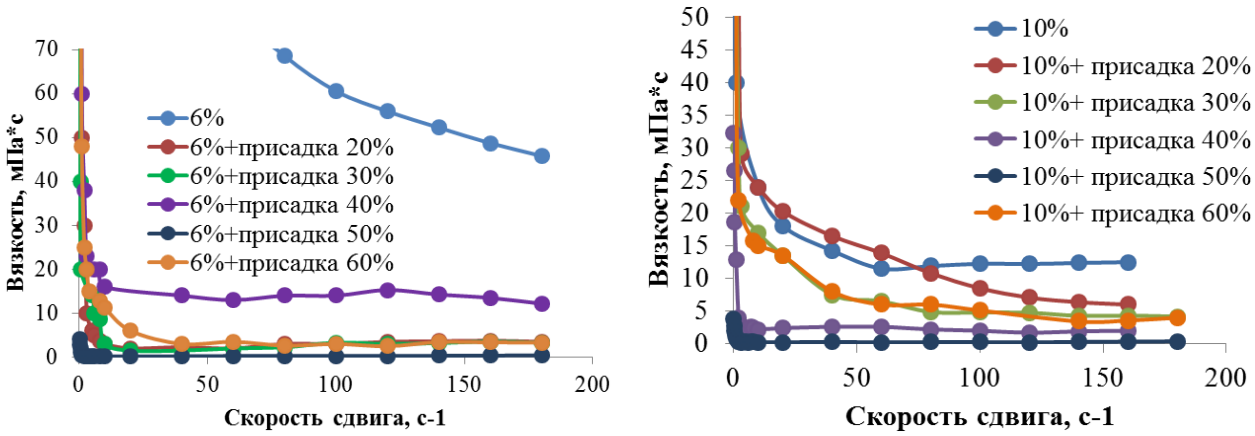
В качестве объектов исследования были выбраны модельные системы, представляющие собой растворы нефтяного парафина (НП) ГОСТ 23683-89 в осветительном керосине ТУ 38401-58-10-90 в концентрациях 6 и 10 % мас. Массовую долю полимера в растворах присадок варьировали от 20 до 60 % мас., в качестве растворителя использовали толуол ГОСТ 5789-78.

Установлено, что использование присадок, содержащих 50 % мас. полимера, максимально снижают (депрессия T_z составляет 73 °С) температуру застывания 6 % раствора НП (табл. 1). Для 10 % раствора НП наиболее эффективной оказалась присадка, содержащая 60 % мас. полимера, депрессия T_z раствора составляет 22 °С. Температура помутнения модельных растворов в присутствии присадок изменяется незначительно.

С помощью реометра BROOKFIELD DV-III ULTRA было изучено влияние присадок на реологические характеристики исследуемых модельных НДС (рис. 1).

Таблица 1. Влияние присадок на температуру застывания (T_z) исследуемых модельных НДС при концентрации 0,05 % мас.

Образец	6%-ый раствор		10% -ый раствор	
	T_z, °C	T_p, °C	T_z, °C	T_p, °C
Исходный	+13	+19	+18	+21
+ присадка (20 % мас.)	–40	+18	+7	+20
+ присадка (30 % мас.)	–47	+18	+1	+20
+ присадка (40 % мас.)	–49	+18	+0	+20
+ присадка (50 % мас.)	–60	+17	–3	+19
+ присадка (60 % мас.)	–52	+17	–4	+19



Раствор 6% НП Раствор 10% НП

Рис. 1. *Влияние присадок на вязкость модельных НДС с различным содержанием НП*

Следует отметить, что с увеличением содержания полимера в составе присадки вязкость растворов НП снижается. Максимальное влияние на вязкость 6% раствора НП (в 4–6 раз) оказывает присадка, содержащая 50% полимера. Присадка 60 % мас. в 10% растворе НП снижает вязкость в 1,5 раза.

Таким образом, для 6% раствора НП наиболее эффективным для регулирования реологических характеристик является использование присадок с 50% содержанием полимера в толуоле, а для 10% раствора НП – с 60% содержанием полимера в толуоле. Следует отметить, что с увеличением содержания ПУ в системе эффективности действия присадок снижается, поэтому для улучшения вязкостно-температурных свойств парафинистых НДС необходимо использовать присадки с высоким содержанием полимера.

Список литературы

1. *Камалеева Г.Х., Вачагина Е.К. Экспериментальное исследование реологических свойств высокопарафинистой нефти // Вестник Казанского технологического университета. Физика, 2012.– Т.15.– №19.– С.138–140.*

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ

М.А. Рамзаева, О.Е. Горбунов
Научный руководитель – доцент, Л.Е. Землеруб

Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 133, tt@samgtu.ru

С каждым годом доля запасов высоковязкой нефти (ВВН) увеличивается и в настоящее время составляет 80% запасов нефти в Российской Федерации. ВВН отличаются от обычной нефти повышенной вязкостью, повышенным содержанием сернистых соединений, смол, асфальтенов, нефтяных кислот и кондиционными концентрациями редких металлов. Поэтому они должны рассматриваться не только как энергетический источник, но и как комплексное сырье XXI века. Аномальность реологических свойств ВВН приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной по классическим схемам нефтепереработке. В работе описан вариант технологии подготовки ВВН, включающей выделение асфальтенов, содержащих металлоорганические комплексы, непосредственно на месторождении.

Предлагается использовать процесс сольвентной деасфальтизации с циклом регенерации растворителя (рисунок 1). Главным преимуществом сольвентной деасфальтизации в сравнении с другими методами является отсутствие деструкции нефтяного сырья и приемлемые для месторождения затраты энергии. Полученный после обработки растворителем деасфальтизат представляет собой нефть с улучшенными реологическими свойствами (пониженной плотностью и вязкостью), которая затем транспортируется по магистральному нефтепроводу на НПЗ. В предложенной схеме предусмотрен отвод необходимого количества нефти для переработки в атмосферной трубчатке с целью восполнения потерь растворителя. Мазут, оставшийся после фракционной перегонки, используется в целях энергообеспечения промышленной зоны месторождения. Выделение ценных металлов из полученного асфальтизата планируется производить на битумном заводе.

Техническим результатом предлагаемой технологической схемы являются: снижение вязкости ВВН; возможность регулировать качество отправляемой на НПЗ нефти; снижение образования асфальтосмолопарафиновых отложений в трубопроводах и оборудовании по всей технологической цепочке подготовка → транспорт → переработка; снижение объёмов работ по очистке трубопроводов и оборудования; снижение объемов захоронений асфальтосмолопарафиновых отложений и уменьшение затрат на оплату за негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, выделение асфальтенов, содержащих металлорганические комплексы (в основном V, Ni), позволит выделить получение битумов и металлов в отдельное производство, а также значительно сократит количество вредных выбросов в окружающую среду в процессе использования продуктов нефтепереработки и значительно снизит затраты НПЗ, связанные с дезактивацией дорогостоящих катализаторов и высокотемпературной коррозией оборудования.

В ходе патентной проработки было выяснено, что описанные технологии добычи и подготовки ВВН являются уникальными, поэтому на данный момент осуществляется оформление патентной защиты.

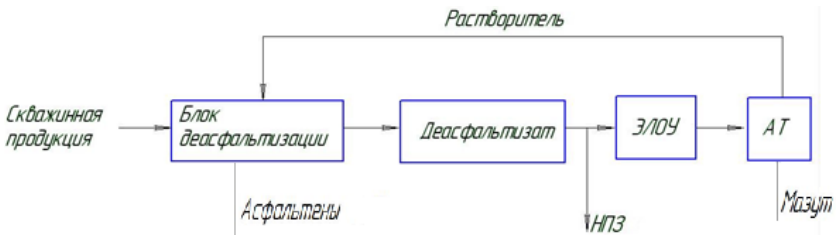


Рис. 1. *Зависимость выхода н-парафинов С10–С27 от температуры в реакторе депарафинизации*

Список литературы

1. *Ященко И.Г. Комплексный анализ данных по физико-химическим свойствам трудноизвлекаемой нефти в информационно-вычислительной системе. Горные ведомости, 2011.– №7.– С.26.*
2. *Липаев А.А. Разработка месторождений тяжелых нефтей и природных битумов.– М.-Ижевск:Институт компьютерных исследований, 2013.– 484.– С.3.*
3. *Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. «Вестник Казанского технологического университета», 2013.– №3.– Т.16.– С.217–221.*
4. *Магамедов Р.Н., Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья / Р.Н. Магомедов, А.З. Попова, Т.А. Матюрина, Х.М. Кадиев, С.Н. Хаджиев. Нефтехимия, 2015.– Т.5.– №4.– С.267–290.*

ЭКОНОМИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

К.К. Решетникова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Ю. Шевченко

Алтайский государственный аграрный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Красноармейский 98, alfarr64@mail.ru

В математическом и экономико-математическом моделировании реальный объект, промышленное производство, рассматривается как система. Производство (система) – это обособленная совокупность элементов или подсистем, обладающих особой связностью и взаимодействующих для достижения заданных целей [1].

При разработке моделей опираются на системный подход, согласно которому необходимо учитывать взаимодействие между элементами внутри системы и с внешней средой, между состоянием системы в данное время и в будущем [1]. Поэтому результатом моделирования получается группа моделей, каждая из которых описывает свой элемент системы. На основе этих моделей создают различного уровня компьютерные системы принятия решений.

Использование математических моделей позволяет оперативно и эффективно изучать реальный объект (производство), выполнять вычислительные эксперименты и исследования для получения практических рекомендаций с целью оптимального управления этим производством.

Представляемая работа посвящена моделированию химической технологии термического некаталитического процесса пиролиза углеводородного сырья.

Термический пиролиз – это процесс разложения углеводородов (УВ), протекающий в трубчатых печах при высоких температурах 700–900 °С с добавлением водяного пара. Основные товарные продукты – этилен и пропилен. Промышленный блок трубчатых печей, работающих параллельно на различном углеводородном сырье, где происходит процесс пиролиза УВ, составляет основной узел пиролиза [2].

Цель представляемой работы заключалась в разработке экономико-математической модели (ЭММ) процесса пиролиза УВ.

ЭММ является дополнением к разработанной ранее компьютерной информационно-моделирующей системе основного узла процесса пиролиза углеводородов, основанной на детерминированных математических моделях пиролизных печей с разной конструкцией, в виде реакторов идеального вытеснения [2, 3]. Математические модели учитывают изменение химического состава сырья, так как описывают механизм химических реакций, физико-химические закономерности протекающих явлений (кинетику процесса), покомпонентный состав сырья и продуктов, а так же технологические параметры процесса [2, 4].

Вопросы построения детерминированных моделей кинетики пиролиза различного углеводородного сырья (от этана до широкой бензиновой фракции) и моделей реакторов (печей) процесса подробно описаны в работах [2, 3, 4].

Для разработки ЭММ была поставлена следующая задача: разработать такую экономико-математическую модель пиролиза УВ, которая позволяла бы определять оптимальную структуру производства: план расходования и пополнения ресурсов, в том числе и сырья пи-

ролиза, в условиях эффективного использования имеющихся ресурсов и выполнения обязательств по производству продукции.

Выполнение поставленной задачи осуществлялось на основе теоретических сведений [1, 5] и практического положительного опыта [1, 6] ученых по созданию подобных моделей для агропромышленных предприятий.

Для числовой модели требуется информация по конкретному предприятию. Для удобства работы полученную информацию необходимо представить в виде следующих групп:

1) Поставщики сырья (состав сырьевых фракций, стоимость 1 т сырья и др.).

2) Возможная компоновка сырья.

3) Рекомендуемый технологический режим.

4) Цели производства (целевая функция, селективность по основным продуктам).

5) Договорные обязательства на выпускаемую продукцию.

6) Производственные ресурсы (объемы которых определяют в процессе решения задачи).

7) Материально-денежные затраты на производство и реализацию продукции.

8) Стоимостные показатели (стоимость товарной продукции).

9) Реализация продукции.

Критериями оптимальности являются показатели, которые должны достигать максимальные (Z_{max}) или минимальные (Z_{min}) значения.

В данной ЭММ критериями оптимальности Z_{max} могут быть следующие показатели: объем товарной продукции, стоимость реализованной продукции, доход. Стоимость реализованной продукции в ЭММ описывается следующим выражением:

$$Z_{max} = \sum_{i=1}^{n} (Ц_i \bullet X_i),$$

где Z_{max} – целевая функция; $Ц_i$ – цена реализации 1 ед. продукции (руб. за 1 т); X_i – объем выпускаемой продукции (т); i – вид продукции (этилен, пропилен и др.).

Критериями Z_{min} могут быть: финансовые затраты, себестоимость выпускаемой продукции.

В состав переменных величин ЭММ планируется включить показатели, отражающие деятельность предприятия с дифференциацией по направлениям использования продукции, степени интенсивности производства в отдельные периоды (месяц, квартал, полугодие, год).

Таким образом, дополнение информационно-моделирующей системы основного узла процесса пиролиза УВ экономико-математической моделью позволит решать сложные производственные и экономические задачи: определять оптимальные технологические режимы ведения процесса производства; определять основные параметры производства для планирования, оптимизации и управления; рассчитывать состав и структуру товарной продукции; осуществлять подбор выгодных поставщиков сырья и потребителей продукции.

Список литературы

1. *Кундиус В.А., Мочалова Л.А., Кегелев В.А., Сидоров Г.С. Математические методы в экономике и моделирование социально-экономических процессов в АПК.– М.: Колос, 2001.– 288с.*
2. *Шевченко И.Ю. // Вестник Алтайской науки, 2015.– Вып.2(24).– С.39–43.*
3. *Зеленко И.Ю. Дис. ... канд. техн. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 1999.– 150с.*
4. *Шевченко И.Ю. // Вестник Алтайского государственного аграрного университета, 2014.– №12(122).– С.146–150.*
5. *Бережная Е.В., Бережной В.И. Математические методы моделирования экономических систем.– М.: Финансы и статистика, 2003.– 368с.*
6. *Кундиус В.А. и др. Оптимизационные экономико-математические и эконометрические модели. Выполнение расчетов в среде EXCEL.– Барнаул: Изд-во АГАУ, 2008.– 123с.*

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

Е.А. Саврасова[1], И.В. Литвинец[2]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова[1]

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

[2]Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г.Томск, пр. Академический 4, kat-21-03@mail.ru, iralitvinets@yandex.ru

В последнее время среди добываемого углеводородного сырья преобладают высокопарафинистые высокосмолистые нефти, процесс добычи и транспорта которых осложнен образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) на поверхности нефтепромыслового оборудования [1].

Предотвращение осадкообразования нефтей осуществляется введением полимерных присадок. Актуальным направлением повышения эффективности действия присадок является использование низкомолекулярных и олигомерных добавок, при этом положительное влияние на низкотемпературные свойства нефтей отмечается при добавлении компонентов с азотсодержащими группами [2].

Целью работы является изучение влияния композиций на основе полиалкилакрилата (ПАА) и модифицированных нитрованием нефтеполимерных смол (N-НПС) на вязкостно-температурные свойства нефти Южно-Табаганского месторождения.

В работе были использованы модифицированные азотной кислотой нефтеполимерные смолы на основе ароматической фракции C_9 жидких продуктов пиролиза, синтезированные термической (N-НПС$_{терм}$), инициированной (N-НПС$_{иниц}$) и ионной (N-НПС$_{ион}$) полимериза-

Таблица 1. Характеристика нефти Южно-Табаганского месторождения

Содержание, % масс.			Температура застывания (T_z), °С
Масла (Парафины)	Смолы	Асфальтены	
85,8 (7,0)	13,0	1,2	+8,3

Таблица 2. Влияние ПАА и нитрованных НПС (N-НПС) на низкотемпературные свойства нефти Южно-Табаганского месторождения

Ингибирующая композиция	T_z, °С	АСПО, г/100 г нефти	Степень ингибирования I, %
–	+8,3	18,3	–
ПАА	+1,8	9,2	49,7
ПАА + N-НПС$_{иниц}$	–6,7	6,9	62,3
ПАА + N-НПС$_{терм}$	–4,7	8,9	51,3
ПАА + N-НПС$_{ион}$	–7,4	6,3	65,6

Таблица 3. Влияние ПАА и нитрованных НПС (N-НПС) на динамическую вязкость нефти Южно-Табаганского месторождения

Ингибирующая композиция	η при 0 °С, мПа • с	η при 5 °С, мПа • с	η при 10 °С, мПа • с
–	+8,3	18,3	–
ПАА	+1,8	9,2	49,7
ПАА + N-НПС$_{иниц}$	–6,7	6,9	62,3
ПАА + N-НПС$_{терм}$	–4,7	8,9	51,3
ПАА + N-НПС$_{ион}$	–7,4	6,3	65,6

цией. Характеристика исследуемой нефти приведена в табл. 1.

Показано (табл. 2), что количество осадка, полученного в присутствии композиций на основе ПАА и N-НПС (N-НПС$_{иниц}$ или N-НПС$_{ион}$), снижается в среднем на 15% по сравнению с количеством осадка, отобранном из нефти в присутствии только ПАА. Композиция на основе ПАА и N-НПС$_{терм}$, практически не оказывает влияние на количество АСПО нефти. Следует отметить, что максимальная депрессия температуры застывания нефти наблюдается также в присутствии композиций на основе ПАА и N-НПС (N-НПС или N-НПС) и составляет около 15 °С.

Установлено (табл. 3), что в присутствии композиций на основе ПАА и всех N-НПС снижается динамическая вязкость (η) нефти примерно в 1,3 раза по сравнению со значениями вязкости нефти в присутствии ПАА.

Таким образом, композиции на основе ПАА и N-НПС оказывают положительное влияние на вязкостно-температурные свойства нефти Южно-Табаганского месторождения. В присутствии композиций на основе ПАА и N-НПС (N-НПС$_{иниц}$ или N-НПС$_{ион}$) происходит максимальное снижение количества АСПО, температуры застывания и динамической вязкости нефти Южно-Табаганского месторождения.

Список литературы

1. *Mohammed AI-Yaari, King Fahd. Paraffin wax deposition: mitigation and removal techniques. Society of Petroleum Engineers, SPE 155412, 14–16 March 2011.*
2. *Khidr T.T., Ghuiba F.M. Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils // Fuel, 1998.– №77(5).– P.375–385.*

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ВОВЛЕКАЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ

А.А. Солопова, И.М. Долганов
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

Процесс компаундирования является завершающим этапом в формировании качественных и количественных характеристик товарных бензинов. Вовлекаемые в смешение потоки компонентов представляют собой продукты процессов первичной и вторичной переработки нефти, поэтому составы потоков, и, соответственно, их показатели качества не постоянны в разные периоды времени. Таким образом, существует необходимость подбора рецептур для каждой марки бензинов в зависимости от свойств потоков, поступающих на установку компаундирования.

С целью выявления влияния составов исходных потоков на показатели качества получаемых продуктов, были произведены расчеты октановых чисел смешения товарных бензинов при помощи компьютерной моделирующей системы. Расчеты производились на основании данных с промышленной установки компаундирования товарных бензинов. В таблице 1 приведены результаты расчета рецептур бензина марки Премиум – 95.

В таблице 2 приведены показатели качества полученных бензинов.

Анализ результатов расчетов показывает, что с увеличением содержания ароматических и олефиновых углеводородов, значение октанового числа растет.

Однако содержание бензола в товарных бензинах ограничено, в связи с тем, что ароматические углеводороды увеличивают количество углеродистых отложений в камере сгорания двигателя. Помимо того, бензол является канцерогенным и наносит вред, как окружающей среде, так и здоровью человека.

Таким образом, при подборе рецептур смешения бензинов наибольшее влияние оказывало соответствие продуктового потока экологическим требованиям, предъявляемых к топливу, а так же наличие компонентов на предприятии и их стоимость.

Наиболее дорогостоящие, но, в то же время,

Таблица 1. Результаты расчета

	1–20 января			1–14 сентября			24–30 сентября		
Вариант	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Компонент	Содержание, %								
Алкилат 25/12	22,13	21,8	21,55	11,66	12,06	12,31	1,91	1,95	1,98
Толуол конц.	0	0	0	7,51	4,965	4,66	13,64	6,5	6,01
Бутан нормальный	0	0	0	6,06	6,27	6,4	1,47	1,4	1,52
Бензин ГОБКК	0	0	0	14	14,48	14,78	31,92	32,5	30,49
Смесь бенз. крекинг	28,56	32,04	34,86	17,32	19,86	20,27	0	5,5	7,5
Гексан изомеризат	0	0	0	13,43	13,86	14,15	4,32	4,4	0
Смесь бенз.35-11-600	8,2	4,96	4,9	0	0	0	3,79	3,86	5,07
Смесь изопентана	17,33	16,92	16,93	0	0	0	27,5	28,03	28,44
Смесь бенз. риформ.	23,78	24,27	24,75	30	28,5	27,45	15,44	15,74	15,97

Таблица 2. Показатели качества товарных бензинов

	1–20 января			1–14 сентября			24–30 сентября		
Вариант	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Показатель	Значение								
Плотность	727,4	717,2	715,1	732,0	726,0	724,0	717,0	710,0	713,0
Массовая доля серы, мг/кг	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Объемная доля ароматических УВ, %	34,97	29,7	28,5	37,49	34,43	33,51	35,26	31,26	32,6
Объемная доля бензола, %	1	1	1	1	1	1	0,7	0,6	0,6
Объемная доля олефиновых УВ, %	5,75	7,8	8,49	8,17	9,18	9,35	9,5	10,8	11,6
Давление насыщенных паров, кПа	66,89	71,93	73,11	76,09	79,04	79,95	80,81	84,12	84,86

наиболее подходящие для процесса компаундирования компоненты – это продукты процессов изомеризации и алкилировния. Они не содержат бензола, ароматических углеводородов и олефинов.

При подборе рецептур автомобильных бензинов в процесс смешения вовлекалось как можно меньшее количество антидетонационных присадок, таких как метил-третбутиловый эфир, в связи с его высокой стоимостью.

Список литературы

1. *А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смышляева. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.314.– №3.*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ДЕЗАКТИВАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

А.А. Татаурщиков
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Как и любой другой процесс вторичной переработки нефтепродуктов, процесс гидроочистки дизельного топлива включает множество гетерокаталитических реакций, протекающих на поверхности катализатор одновременно. Так называемая агрегация различных серосодержа-

щих соединений в гомологические группы производится для формализации математической модели и, следовательно, оптимизации количества рассчитываемых значений материального и теплового баланса для различных реакционных соединений. Тем не менее, любая математическая модель должна сохранять достаточную прогностическую силу. Кроме того, модель должна оставаться чувствительной к изменениям состава сырья на протяжении рабочего цикла установки гидроочистки.

С учётом расчётных термодинамических параметров и реакционной способности различных компонентов сырья процесса, составлена формализованная кинетическая схема, отражающая превращения серосодержащих соединений. Формализация кинетической модели позволяет упростить математический расчёт материального баланса, при этом не лишая модель чувствительности к составу сырья. Таким образом, к кинетической схеме применён метод агрегирования гомологов в группы [1]. Схема превращений приведена на рис. 1.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы $K_1 \ldots K_6$ являются эффективными, т.е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий.

Разработанная математическая модель основана на реакциях гидродесульфуризации отдельных групп органических соединений серы. Кроме того, она учитывает продукты реакции гидрогенолиза насыщенных и ароматических углеводородов, олефинов и образования кокса на поверхности катализатора. С использованием данной математической модели рассчитаны эффективные константы скорости реакций псевдокомпонентов, входящих в схему превращений.

В результате относительная погрешность по критически важным концентрациям серосодержащих соединений не превысила 2%. Погрешность расчёта концентраций насыщенных углеводородов и олефинов не превышает 3%. Отсюда можно сделать вывод о том, что математическая модель разработана верно и с приблизительной достоверностью может быть использована для исследования возможностей оптимизации процесса и анализа активности катализатора в зависимости от изменения технологических параметров.

Таблица 1. Рассчитанные при помощи модели константы скорости реакций

Константа скорости	Маршрут	Значение константы скорости, $ч^{-1}$
K_1	Сульфиды $+ H_2 \rightarrow$ НУВ $+ H_2S$	0,3114
K_2	БТ $+ H_2 \rightarrow$ Арены $+ H_2S$	0,1090
K_{-2}	Арены $+ H_2S \rightarrow$ БТ $+ H_2$	0,0218
K_3	ДБТ $+ H_2 \rightarrow$ Арены $+ H_2S$	0,0722
K_{-3}	Арены $+ H_2S \rightarrow$ ДБТ $+ H_2$	0,0052
K_4	Олефины $+ H_2 \rightarrow$ НУВ	0,0934
K_5	НУВ $\rightarrow$ Арены $+ H_2$	0,0990
K_{-5}	Арены $+ H_2 \rightarrow$ НУВ	0,0078
K_6	Арены $\rightarrow$ Кокс $+ H_2$	0,0012

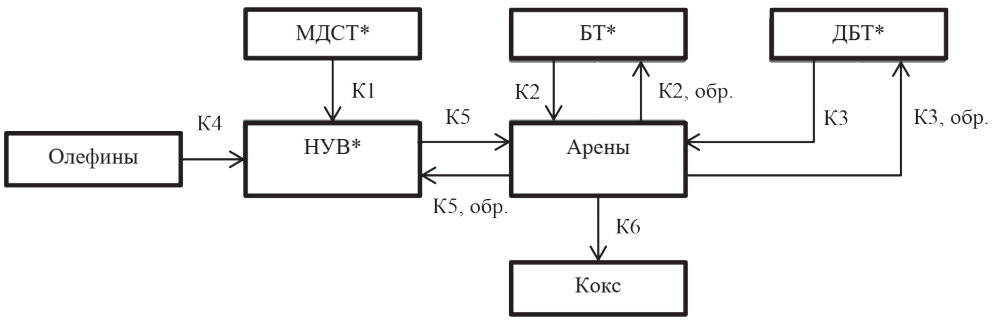


Рис. 1. *Формализованная кинетическая схема реакций гидродесульфуризации серосодержащих соединений*

*МДСТ – меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены; БТ – бензотиофены; ДБТ – дибензотиофены; НУВ – насыщенные углеводороды.

Список литературы

1. *Татаурщиков А.А., Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И. , Коткова Е.П. Математическое моделирование процесса гидроочистки среднедистиллятного сырья в смеси с атмосферным газойлем: Учебное пособие.– Томск: ТПУ, 2017.– 75с.*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА ВЫХОД СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ И КОКСА ПРИ ВОВЛЕЧЕНИИ ОСТАТКОВ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Д.С. Тогузбаева, Г.Ю. Назарова, А. Ивахова
Научный руководитель – ассистент Г.Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dinaratoguzbaeva2911@gmail.com

В нефтеперерабатывающей промышленности одним из основных термокаталитических процессов переработки тяжелых фракций углеводородов является каталитический крекинг. В качестве сырья процесса каталитического крекинга используют вакуумные дистилляты и их смеси с остатками вторичных процессов. Назначением данного процесса является производство высокооктановых компонентов бензина и ценных газов. Выход и качество продуктов каталитического крекинга в многом определяются характеристиками и составом сырья, технологическим режимом работы реакторно-регенераторного блока, типом и активностью катализаторов крекинга и др.

Цель работы заключается в исследовании влияния группового состава сырья на выход светлых фракций и кокса в технологии каталитического крекинга при вовлечении остатков вторичной нефтепереработки с применением математической модели процесса.

Для анализа группового состава сырья ис-

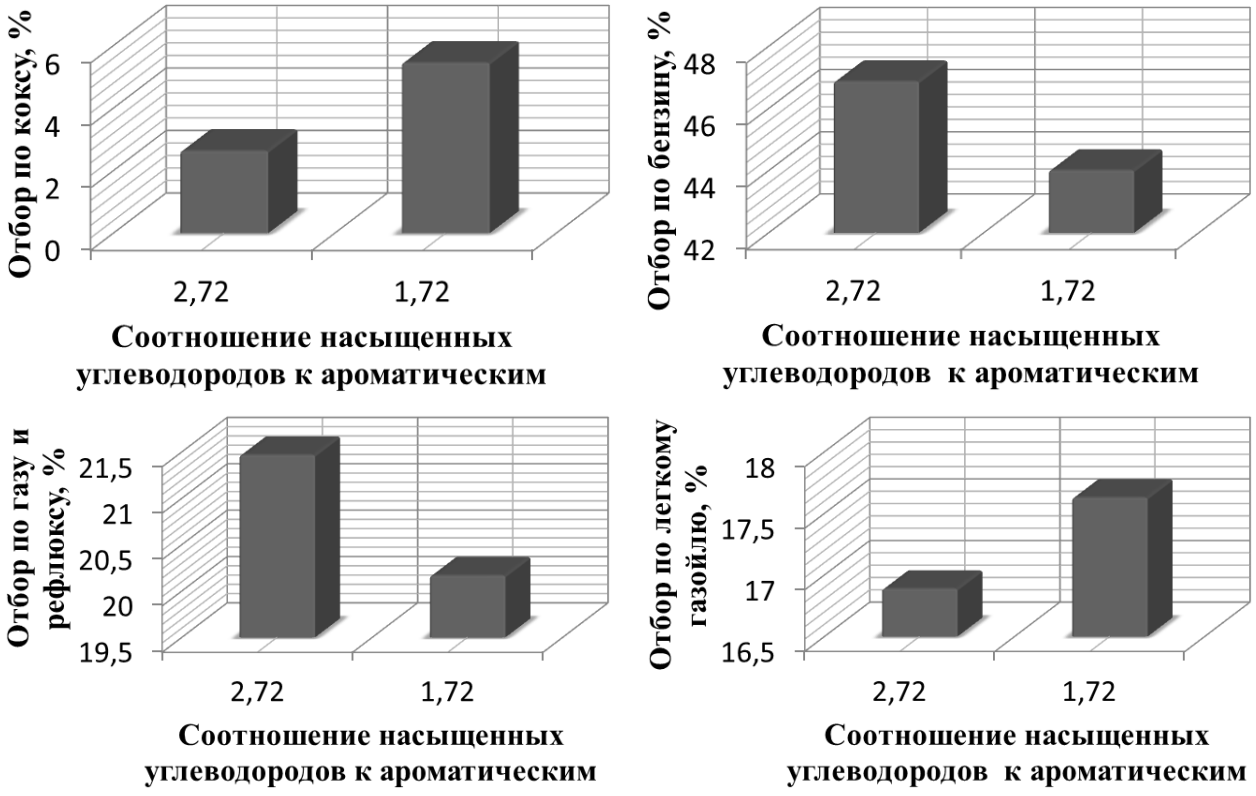


Рис. 1. *Влияние состава сырья на выход продуктов в технологии каталитического крекинга (расчет по модели)*

Таблица 1. Рассчитанные при помощи модели константы скорости реакций

Группа углеводородов (УВ)	Содержание, % мас.	
	Вакуумный газойль (ВГ)	Смесь ВГ и остатков вторичных процессов (ВГ + остатки)
Насыщенные УВ	73,1	63,2
Ароматические УВ	23,3	29,2
Смолы	3,6	7,6
Соотношение $C_{нас}/C_{АУ+смолы}$	2,72	1,72

пользовано жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение по методике ВНИИ НП [1] (таблица 1).

Так, при вовлечении остатков вторичных процессов в качестве сырья каталитического крекинга значительно возрастает содержание ароматических УВ и смол (29,2 и 7,6 % мас.) что оказывает влияние на выход целевых продуктов и кокса (рисунок 1).

Расчеты с применением математической модели [2] показали, что при вовлечении остатков вторичных процессов значительно увеличивается отбор по коксу (на 2,8 % мас.) и снижается выход целевых продуктов – бензина и газа (на 2,9 и 1,3 % мас.) соответственно. Вместе с тем, возрастает октановое число бензина с 90 п. – для ВГ и 92,4 п. – для ВГ + остатки, вследствие увеличения содержания ароматических УВ в его составе (23,3 и 26,4 % мас.)

Таким образом, вовлечение остатков вторичных процессов в качестве сырья каталитического крекинга способствует увеличению содержания кокса на катализаторе, что приводит к снижению его активности и степени конверсии сырья и увеличению выработки тяжелых продуктов (легкого и тяжелого газойлей, шлама). Бензины крекинга при этом характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов при интенсивном протекании реакций деалкилирования ароматических УВ.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

Список литературы

1. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В. Арефьев О.А. и др.Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред.А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой.– Л.: Недра, 1984.– 431с.*
2. *Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. // Катализ в промышленности, 2017.– 17(6).– С.477–486.*

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ ЦИКЛАХ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ

К.О. Фефелова, Н.С. Белинская, Е.В. Франция
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fks@mail2000.ru

Дегидрирование парафинов – это основная реакция получения моноолефинов. Направление протекания реакции зависит от параметров, влияющих на термодинамическое равновесие. Кроме целевой реакции протекает ряд побочных реакций, наибольший отрицательный эффект из которых имеют реакции коксообразования и крекинга [1].

Для сравнительного анализа были рассмотрены 5 сырьевых циклов, технологические условия которых представлены в таблице 1.

Анализ сырьевых циклов был проведен по основным показателям – выход олефинов и содержание кокса на поверхности катализатора. Средняя концентрация олефинов в рассмотренных сырьевых циклах возрастает. Это связано

Таблица 1. Технологические условия сырьевых циклов работы катализаторов

Период	Длительность, сутки	Катализатор	Т, °С	Р, МПа	l	Выход олефинов, % мас.	Кокс, % мас.	Вода, л/ч
2008	32	КД-1	472–495	0,2	7/1	8,68	6,41	9,0
2007–2008	243	КД-2	468–487	0,19	7/1	8,71	2,53	9,0
2008–2009	280	КД-3	469–487	0,19	7/1	8,77	0,8	4,0–9,0
2013–2014	384	КД-3	469–487	0,18–0,20	7/1; 7,5/1; 8/1	8,65	0,89	4,0–9,0
2014–2015	432	КД-3	470–489	0,17–0,19	7/1; 6/1	8,82	1,51	4,0–14,0

с работой реактора при пониженном давлении и при более низком мольном соотношении водород/сырье. Снижение мольного соотношения способствует смещению равновесия реакции дегидрирования в сторону образования продуктов. Давление и мольное соотношение имеют одинаковое влияние на показатели процесса дегидрирования. Концентрация кокса на конец цикла работы катализаторов марок КД-1 и КД-2 гораздо больше значений концентраций для циклов работы катализатора КД-3 в трех последних сырьевых циклах. Это связано с режимом подачи деминерализованной воды в реактор (постоянный и повышающийся режимы) и с различными составами катализатора, а именно с различными структурами носителей и содержанием Pt и промоторов (ионы щелочных металлов, меди, хлора и др.). Содержание кокса на поверхности катализатора марки КД-3 возрастает в сырьевых циклах. Так для цикла 2014–2015 гг. характерна наибольшая концентрация кокса – 1,51 % мас., что объяснимо большей длительностью цикла, а также более низким давлением и пониженным мольным соотношением.

Более полное исследование образовавшегося на поверхности катализаторов кокса было проведено при помощи термогравиметрического анализа (ТГА). На полученных в ходе ТГА кривых наблюдаются температурные интервалы, в пределах которых происходило уменьшение массы образцов катализаторов. Из термограмм было выявлено, что для всех катализаторов характерны пики тепловых эффектов в интервале 440–600 °С. Пик теплового эффекта в этой области свидетельствует о сгорании кокса аморфного типа. Графитообразный кокс практически не образуется на поверхности катализатора, о чем свидетельствует отсутствие теплового пика в области 900–1000 °С.

Количество образовавшегося кокса для исследуемых катализаторов различно. Так на катализаторе КД-1 количество кокса – 7,3 %, КД-2 – 3,21 %, КД-3 – 1,53 %, 3,55 % и 8,01 % для последних трех циклов соответственно. Это связано с различной структурой катализаторов и режимами эксплуатации катализаторов (низкое давление и пониженное мольное соотношение). Различия в результатах объясняются и длительностью сырьевых циклов катализаторов

Из анализа сырьевых циклов работы катализаторов следует, что на процесс образования кокса на поверхности катализаторов влияет непосредственно сама структура катализатора, а также технологические условия их эксплуатации. Следовательно, структура коксогенных структур на поверхности катализаторов будет различна, а именно будет различным соотношение С : Н в молекуле кокса.

Список литературы

1. *Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Платонов В.В. Повышение ресурса использования сырья на установках получения олефинов // Фундаментальные исследования, 2013.– №8–3.– С.605–609.*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА МЕЖДУ УСТАНОВКАМИ

Е.В. Франция, Н.С. Белинская
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Процессы дегидрирования и депарафинизации углеводородов среднедистиллятных фракций имеют большую важность в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку увеличивают глубину переработки нефти и позволяют получать бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, которые используются в производстве углеводородного топлива, полимерных материалов, синтетических моющих средств, каучуков и т.п. [1] При этом в процессе дегидрирования водород образуется и его избыток тормозит целевую реакцию образования олефинов, вызывая смещение термодинамического равновесия в сторону исходных веществ. В то же время в процессе депарафинизации, наоборот, водород является необходимым реагентом в целевой реакции гидрокрекинга длинноцепочечных парафинов, обеспечивая требуемую конверсию сырья при производстве низкотемпературных дизельных фракций [2–3]. В этом исследовании авторы предложили способ интенсификации процессов дегидрирования и депарафинизации среднедистиллятных фракций при перераспределении водорода между установками на основе оценки влияния водорода на превращения углеводородов с использованием математических моделей [4].

В результате исследования установлено, что при повышении температуры от 470 до 490 °С и снижении мольного соотношения водород/сырье с 8,5/1 до 6/1 в реакторе дегидрирования выработка олефинов увеличивается на 1,45–1,55 %мас., что позволяет сократить потребление водорода на 25000 нм^3/час. При этом выход диолефинов возрастает на 0,1–0,15 %мас., выход кокса на 0,07–0,18 %мас. в зависимости от состава сырья. Усиливающееся при этом коксообразование может быть компенсировано подачей воды, участвующей в реакциях окисления промежуточных продуктов уплотнения. При подаче воды увеличивающимися порциями с ростом температуры концентрация кокса на катализаторе к концу цикла составляет 1,25–1,56 %мас. в зависимости от состава сырья, что на 0,3–0,6 %мас. меньше по сравнению с режимом без подачи воды. Использование дополнительных количеств водорода с установки дегидрирования на установке депарафинизации позволяет получать дизельную фракцию с улучшенными низкотемпературными свойствами. При увеличении подачи водорода с 10000 до 50000 нм^3/час в реактор депарафинизации, температуры помутнения и замерзания получаемой дизельной фракции снижаются на 1–4 °С и 10–25 °С (при температуре 300 °С и 340 °С соответственно).

Однако, снижение мольного соотношения водород/сырье с 8,5/1 до 6/1 приводит к увеличению выхода побочных продуктов: выход диолефинов увеличивается на 0,1–0,15 %мас., выход кокса увеличивается на 0,07–0,18 %мас. в зависимости от состава исходного сырья, что связано с уменьшением содержания водорода, который участвует в реакциях гидрирования промежуточных продуктов уплотнения (кокс аморфной структуры). Этот эффект может быть компенсирован дополнительным подачей воды в реактор дегидрирования, которая участвует в реакциях окисления промежуточных продуктов уплотнения, предотвращая дезактивацию катализатора коксом. Расчеты с использованием модели показали, что при подаче воды путем увеличения доли одновременно с повышением температуры содержание кокса на катализаторе к концу производственного цикла составляет 1,25–1,56 мас.%. в зависимости от состава исходного сырья, которое составляет на 0,3–0,6 мас.% ниже, чем без подачи воды.

Список литературы

1. *J. Ancheyta, A. Alvarez-Majmutov and C. Leyva, Hydrotreating of oil fractions: Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, Canada (2016).*
2. *S.V. Lysenko, A.B. Kulikov, M.I. Onishchenko, E.V. Rakhmanov and E.A. Karakhanov, Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.), 71(1), 37 (2016).*
3. *T.-T. Bao, B. Zhou, J. Deng and Z.-J Wu, Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 19(6), 721 (2014).*
4. *E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, E.D. Ivanchina // Korean Journal of Chemical Engineering, by DOI:10.1007/s11814-017-0284-x.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

В процессе крекинга наряду с целевыми продуктами образуется кокс, который накапливается на поверхности катализатора. Вследствие экранизации активных центров коксовыми отложениями активность катализатора быстро снижается, однако после проведения стадии окислительной регенерации активность цеолитсодержащих катализаторов частично восстанавливается, при этом содержание кокса на катализаторе снижается с 0,40–0,65 % мас. до 0,01–0,10 % мас. при температуре 903–1003 К.

Целью данной работы является разработка модели процесса окислительной регенерации, учитывающей протекание диффузионного процесса на поверхности цеолитсодержащих катализаторов крекинга.

Объектом исследования является установка каталитического крекинга с непрерывной регенерацией микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Окисление кокса в среде кислорода воздуха и водяного пара можно описать одновременно протекающими последовательными и параллельными реакциями. При этом очень важно оценить термодинамическую вероятность протекания всех возможных реакций при условиях, близких к технологическому режиму работы регенератора действующей установки каталитического крекинга.

Термодинамическая вероятность протекания реакций в ходе окислительной регенерации при средней температуре 938 К и давлении 1 бар в регенераторе была оценена по значению изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^0_{938}$ (табл. 1). Результаты термодинамического анализа мо-

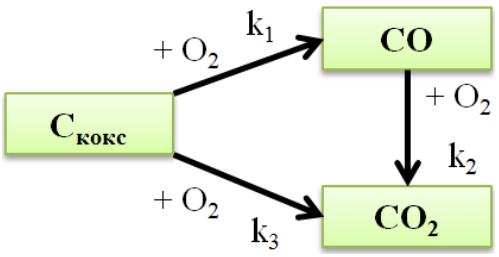


Рис. 1. *Схема окисления кокса*

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций процесса окислительной регенерации при T = 938 К, P = 1 бар

Реакция	$\Delta_r H^0_{938}$, кДж/моль	$\Delta_r G^0_{938}$, кДж/моль
1. $2C_{кокс} + O_2 = 2CO$	–228,43	–384,35
2. $2CO + O_2 = 2CO_2$	–561,47	–406,24
3. $C_{кокс} + O_2 = CO_2$	–394,95	–395,29
4. $C_{кокс} + H_2O_{пар} = CO + H_2$	126,47	8,84
5. $C_{кокс} + CO_2 = 2CO$	166,52	10,94

дельных реакций показывают, что в ходе окислительной регенерации высокой вероятностью обладают сильно экзотермические реакции 1–3 ($\Delta_r G^0_{938} < 0$), в то время как реакции 4 и 5 затруднены при данных условиях процесса.

На основании результатов термоди-намического анализа реакций была составлена схема вероятного окисления кокса (рис. 1) и кинетическая модель процесса окислительной регенерации в кипящем слое катализатора в стационарном режиме, соответствующему реактору идеального смешения [1]:

$$\begin{cases} \frac{dC_{C_{кокс}}}{d\tau} = -2 \cdot k^*_1 \cdot C^2_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} - k^*_3 \cdot C_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} + \frac{u_{C_{кокс}}}{V} \cdot (C_{C_{кокс,0}} - C_{C_{кокс}}) = 0; \\ \frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -k^*_1 \cdot C^2_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} - k^*_2 \cdot C^2_{CO} \cdot C_{O_2} - k^*_3 \cdot C_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} + \frac{u_{O_2}}{V} \cdot (C_{O_{2,0}} - C_{O_2}) = 0; \\ \frac{dC_{CO}}{d\tau} = 2 \cdot k^*_1 \cdot C^2_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} - 2 \cdot k^*_2 \cdot C^2_{CO} \cdot C_{O_2} - \frac{u_{CO}}{V} \cdot C_{CO} = 0; \\ \frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = 2 \cdot k^*_2 \cdot C^2_{CO} \cdot C_{O_2} + k^*_3 \cdot C_{C_{кокс}} \cdot C_{O_2} - \frac{u_{CO}}{V} \cdot C_{CO} = 0, \text{ где } k^*_i = \frac{k_i \cdot \beta_i}{k_i + \beta_i}. \end{cases}$$

где k^*_i, k_i – эффективная и истинная константа скорости реакции, приходящаяся на единицу поверхности катализатора, β_i – коэффициент массоотдачи, $C_{i,0}$, C_i – начальная и текущая концентрация реагента, моль/л, u_i – объемная скорость подачи реагента, л/с, V – объем кипящего слоя катализатора, л

Таким образом, с применением кинетической модели процесса окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов крекинга возможно прогнозировать состав дымовых газов регенерации (содержание CO, CO_2 и O_2) и содержание остаточного кокса на катализаторе в зависимости от расхода и технологического режима воздуха на регенерацию и содержания кокса на закоксованном катализаторе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

Список литературы

1. *Потехин В.М., Потехин В.В. Основы моделирования химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов.– 2-е изд.– СПб: ХИМИЗДАТ, 2007.– 944с.*

Секция 5 Химическая технология редких элементов

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НАТРИЙ- И КАЛИЙ-ИОНОВ НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЙ-ИОНОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИТИЕВОГО ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Азанов, В.А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

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

В последнее время литий и его соединения приобрели исключительно важное значение в современном промышленном производстве. Наиболее динамично развивается производство химических источников тока, связанное с их использованием в средствах мобильной связи и компьютерной техники. В этих устройствах соединения лития применяют в качестве одного из компонентов твердого электролита.

Значительные запасы лития в России находятся в виде литиевого гидроминерального сырья (ЛГМС) в подземных хлоридных рассолах Республики Саха (Якутия), Иркутской области и Красноярском крае. Особенность ЛГМС состоит в высокой минерализации и низкой концентрации литийсодержащих солей. Например в Месторождениях Удачинского комплекса (Якутия) отношение концентрации солей щелочно-земельных металлов к концентрации литиевых солей $R = \Sigma C_{ЩЗМ}/C_{Li}$ колеблется в пределах 192–470.

Для измерения низких концентраций ли-

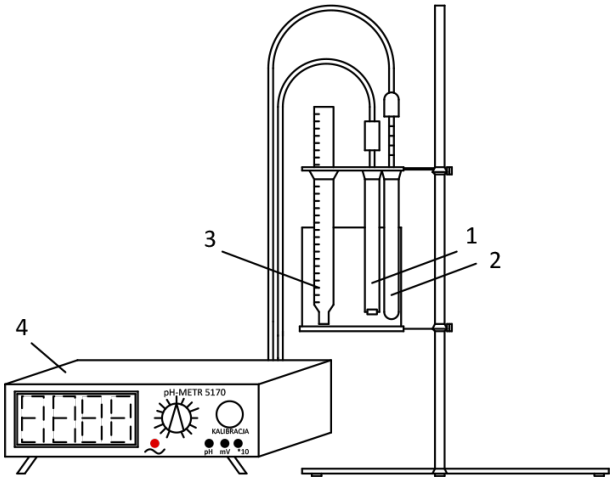


Рис. 1. *Лабораторная установка для измерения концентраций литий-ионов потенциометрическим методом*

1 – литий-селективный электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – термометр; 4 – цифровой регистрирующий прибор.

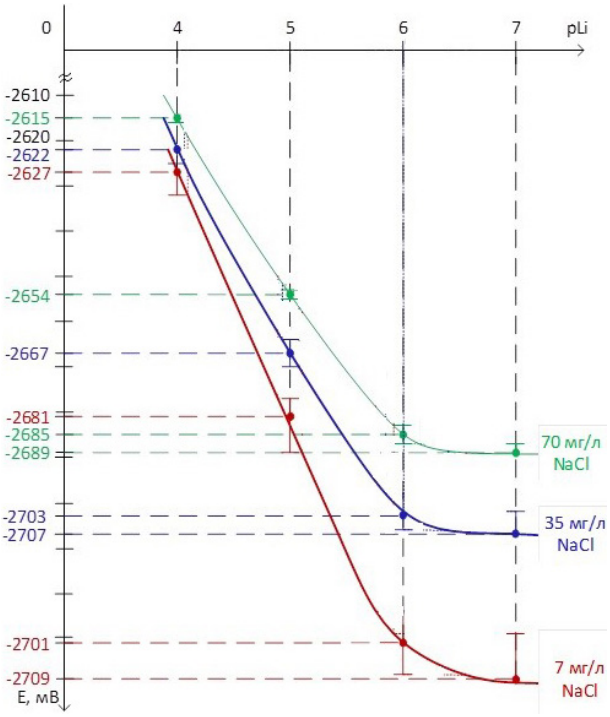


Рис. 2. *Зависимость значений ЭДС от логарифма концентраций Li для растворов, содержащих различное количество NaCl*

Концентрация NaCl: 1 – 7 мг/л; 2 – 35 мг/л; 3 – 70 мг/л

тий-ионов в рудах с высоким содержанием щелочных и щелочно-земельных ионов необходима разработка экспрессного, надежного и неразрушающего метода. В настоящей работе для решения этой задачи выбран потенциометрический метод определения, основанный на использовании литий-селективного электрода ЭЛИС-142Li. Мембрана этого электрода выполнен в виде стеклянного шарика, имеющего состав Li_2O – 15 %, Al_2O_3 – 25 %, SiO_2 – 60 %.

Измерения выполняли на потенциометрической установке, схема которой приведена на рис. 1. Установка состоит из литий-селективного электрода ЭЛИС-142Li 1, хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3 2, термомера 3 и измерительного прибора 4. Li-селективный электрод ЭЛИС-142Li предназначен для измерения концентрации Li-ионов в диапазоне 10^{-1}–10^{-4} М. В ЛГМС необходимо измерять более низкие C_{Li} в диапазоне 10^{-6}–10^{-7} М. Для этого в растворы вводили фоновый электролит 0,48 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Влияние различных концентраций натрий-ионов при измерении концентрации литий-ионов показано на рис. 2.

Показано, что при концентрации NaCl не более 35 мг/л обеспечивается надежность измерения концентрацию Li-ионов в диапазоне 10^{-6}–10^{-7} М.

Список литературы

1. *Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья.– Новосибирск: издательство «Гео», 2008.– 291с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ФТОРИДА АММОНИЯ ПРИ ВСКРЫТИИ ИЛЬМЕНИТОВЫХ ШЛАКОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Г.С. Багдасарян

Научный руководитель – к.т.н., доцент инженерной школы ядерных технологий А.С. Кантаев

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

На данный момент существует необходимость перехода от старых технологий получения диоксида титана из руд, концентратов и шлаков к более прогрессивным. Сернокислый метод получения, широко применяемый в промышленности, имеет недостатки: сложность и многостадийность процессов и многочисленные отходы. Альтернативой является фтораммонийный метод получения диоксида титана. Этот метод прост и позволяет регенерировать фторирующий агент: фторид аммония. Так достигается замкнутость технологического процесса и недостатки, приведённые выше, сводятся к минимуму [1].

Фторид аммония получают как побочный продукт при производстве фосфатных удобрений из апатита или фосфорита, что уменьшает затраты на производство [2].

При взаимодействии ильменита со фторидом аммония параллельно протекают две реакции: основная – фторирование ильменита и побочная – разложение фторида аммония. Чтобы исключить влияние последней при проектировании реакторов необходимо провести исследования по скорости его разложения.

Ход эксперимента выглядел следующим образом. Фторид аммония массой 2 грамма загружался в платиновый тигель (1), а он – в печь с нагревательным элементом. Печь (2) подключена к блоку питания (4), который позволял поддерживать постоянную температуру. Вместе с этим производилось измерение массы с помощью аналитических весов (3). Показания весов стекались на компьютер (5, 6) и фиксировались с интервалом в 10 секунд между соседними измерениями. На компьютере автоматически строился график зависимости массы фторида аммония при трёх различных температурах (175 °С, 210 °С и 245 °С) от времени разложения.

Произведён пересчёт на степень разложения.

Для описания процесса разложения была

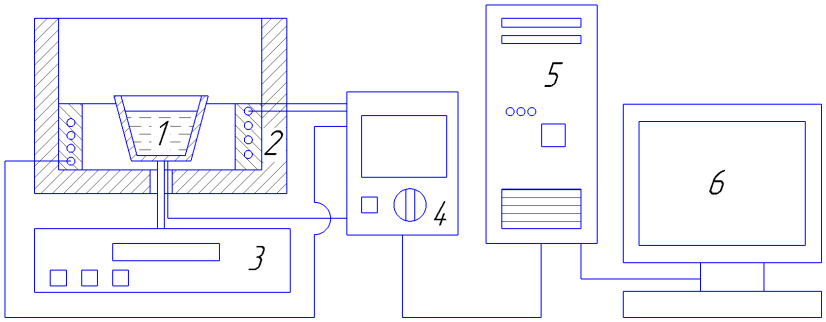


Рис. 1. *Схема кинетической установки*

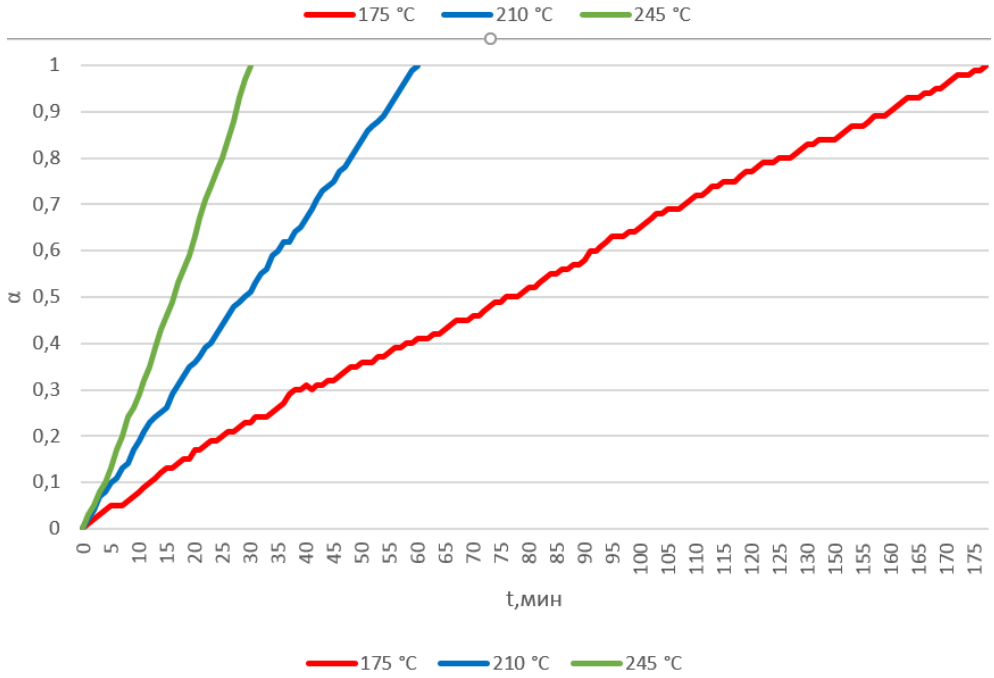


Рис. 2. *Зависимости степени разложения от времени*

использована модель сокращающейся сферы. Отсюда определяются температурные константы скорости при трёх температурах. Для нахождения предэкспоненциального множителя и энергии активации процесса пользуемся уравнением Аррениуса. Это позволяет получить конечное выражение для степени разложения:

$$\alpha = 1 - (1 - 0{,}24 \cdot exp^{-31500/RT} \cdot t)^3$$

Расчёт производился по методике, указанной в источнике [3].

Полученное выражение помогает рассчитать массу фторида аммония, разлагающегося при данной температуре и времени протекания химической реакции. Зная массу фторирующего агента, загружаемого в реактор, можно определить сколько вещества уходит на побочную и основную реакцию, так:

$$m_0 = m - m_п$$

где m_0 – масса фторида аммония, идущего на основную реакцию, $m_п$ – масса фторида аммония, идущего на побочную реакцию, m – масса фторида аммония, поступающего в реактор.

Полученное выражение можно использовать при вычислении геометрических размеров химических реакторов или/и при определении их производительности, при заданных начальных условиях. Эти кинетические данные могут быть полезны в технологиях получения различных соединений, в том числе и диоксида титана.

Список литературы

1. *Дьяченко А.Н. // Журн. Известия Томского политехнического университета, 2006.– Т.309.– №3.– С.99–101.*
2. *Раков Э.Г. Фториды аммония.– М.: ВИНИТИ, 1988.– 155с.*
3. *Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике.– Т.: ТПУ, 2004.– 23с.*

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

К.Д. Ваганов, Ю.О. Кузнецова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Н Страшко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kdv1@tpu.ru

К настоящему времени произошло значительное увеличение потребностей в электроэнергии, что привело к возрастанию расхода тепловыделяющих источников и, следовательно, сокращения запасов источников энергии. Решением данной проблемы может стать замкнутый ториевый топливный цикл, более распространенный тяжелый сырьевой металл, его запасы в три раза превышают запасы урана [1]. Одним из важнейших промышленных минералов тория является монацит, который представляет собой трудно перерабатываемую смесь фосфатов редкоземельных элементов $(Ce, La, Nd ...)(PO_4)$. Содержание окисей редких земель достигает 60–80 %. Часто содержит примеси ThO_2 (до 10 % и более), Y_2O_3 (до 5 %), P_2O_5 (18,4–31,5 %), UO_2 (до 6,6 %) [2].

В гетерогенных процессах имеет большое значение дисперсность твердой фазы. При уменьшении размера частиц увеличивается растворимость вещества. С увеличением дисперсности повышается скорость диффузии растворенного вещества. Степень измельчения влияет на скорость и полноту протекания процесса.

Объектом исследования являлся монациновый концентрат, а цель данной работы – способность его к разложению и определение размеров частиц с использованием методики седиментационного анализа.

Авторами было рассмотрено два метода разложения монацита: щелочной (NaOH) и кислотный (H_2SO_4). При помощи рентгенофлуоресцентного анализа был установлен качественный состав монацита (Th, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Fe, Zn, Ti, Cr). Было взято 4 одинаковые пробы и в течении 5, 10, 15 и 20 мин проводилось сернокислотное вскрытие. После этого при помощи того же метода были проанализированы осадки на содержание в них компонентов. Выяснись, что РЗЭ и Th перешли в раствор.

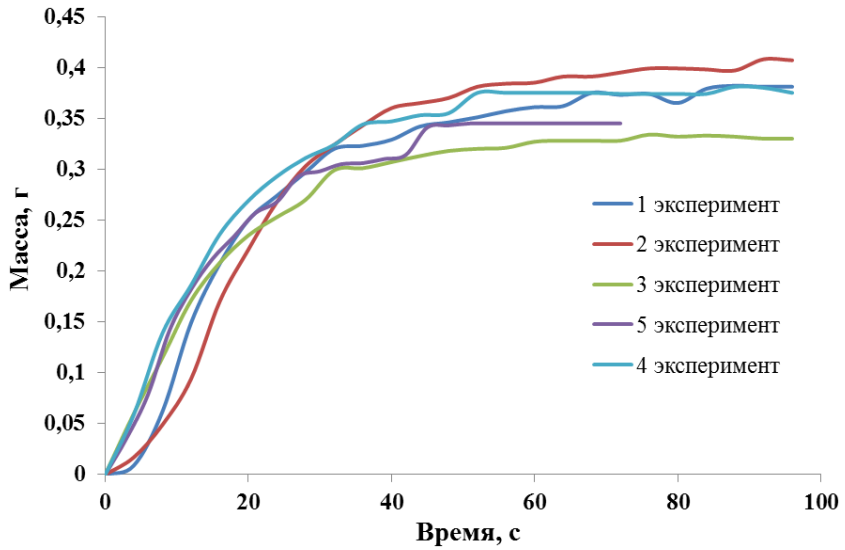


Рис. 1. *Зависимость массы монацитового концентрата, достигшего платформы, от времени*

Для проведения седиментационного анализа была собрана установка, состоящая из аналитических весов (ВСЛ-200), емкости с водой и улавливающего устройства оседающих частиц.

При проведении анализа были отобраны навески, и каждая по очереди вбрасывалась в цилиндр, наполненный водой, в тоже время производилась запись показаний аналитических весов (рисунок 1).

После обработки данных были рассчитаны скорости оседания частиц для каждого момента времени.

В результате проведения работы были обработаны пять зависимостей и рассчитаны средние показатели скорости и размера частиц. 80% частиц имеют размер частиц от 42 до 118 мкм и оседают в первые 40 секунд проведения измерения, что говорит о равномерности измельчения концентрата и преобладании крупных частиц. После 60 секунд эксперимента все графики выходят на плато, с незначительными отклонениями от прямой линии, это говорит о том, что за это время платформы достигает вся навеска.

Также получено распределение частиц по размерам. Максимальный размер частиц 118 мкм, минимальный размер частиц 25 мкм, средний размер частиц 70 мкм.

Данные результаты позволяют прогнозировать равномерность вступления частиц данных размеров в различные химические реакции.

Список литературы

1. *Кузнецов М.С., Монгуш С.А., Чуйкина А.В. Преимущества тория в ЯТЦ // Молодой ученый, 2015.– №10.– С.40–44.*
2. *Торий в ядерном топливном цикле / Бойко В.И., Жерин И.И. и др.– М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006.– 360с.*

ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ХРОМА И ЛАНТАНА В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Д.В. Варкентин
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvv13@tpu.ru

В настоящее время в связи с высокими темпами роста научно-технического прогресса постоянно увеличивается потребность в редкоземельных металлах, добыча и производство которых не могут полностью компенсировать ее.

Поэтому все большую популярность приобретает переработка вторичного сырья, так называемых техногенных образований, содержание редкоземельных элементов в которых выше, чем в разработанных месторождениях. Данный способ добычи позволяет создать замкнутый цикл производства и потребления редкоземельных элементов [1].

В качестве исходного сырья для переработки взяты хромитлантановые нагреватели, которые были измельчены механическим воздействием до размера порядка нескольких десятых миллиметра. Хромит лантана был растворен в концентрированной фосфорной кислоте:

$$LaCrO_3 + 2H_3PO_{4(конц.)} \rightarrow LaPO_4 + CrPO_4 + 3H_2O \quad (1)$$

В исходном растворе лантан и хром находятся в трехвалентном состоянии, и их соединения проявляют одинаковую растворимость. Поэтому для разделения этих элементов был использован окислитель гипохлорит натрия для перевода хрома в шестивалентное состояние. Реакция протекает по следующему уравнению:

$$6CrPO_4 + 18NaClO + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Na_2Cr_2O_7 + 4Na_3PO_4 + 9Cl_2\uparrow + 2H_3PO_4 \quad (2)$$

В растворе гипохлорит натрия гидролизуется по реакции [2]:

$$ClO^- + H_2O \leftrightarrow HOCl + OH^- \quad (3)$$

При pH больше 6,8 в растворе выпадает осадок гидроксида лантана, который отделяется от раствора на стадии фильтрации. Для более глубокого разделения был проведен оксалатный аффинаж лантана.

В результате проведенных исследований удалось провести разделение лантана и хрома в фосфорнокислых растворах при помощи окислителя гипохлорита натрия (технологическая

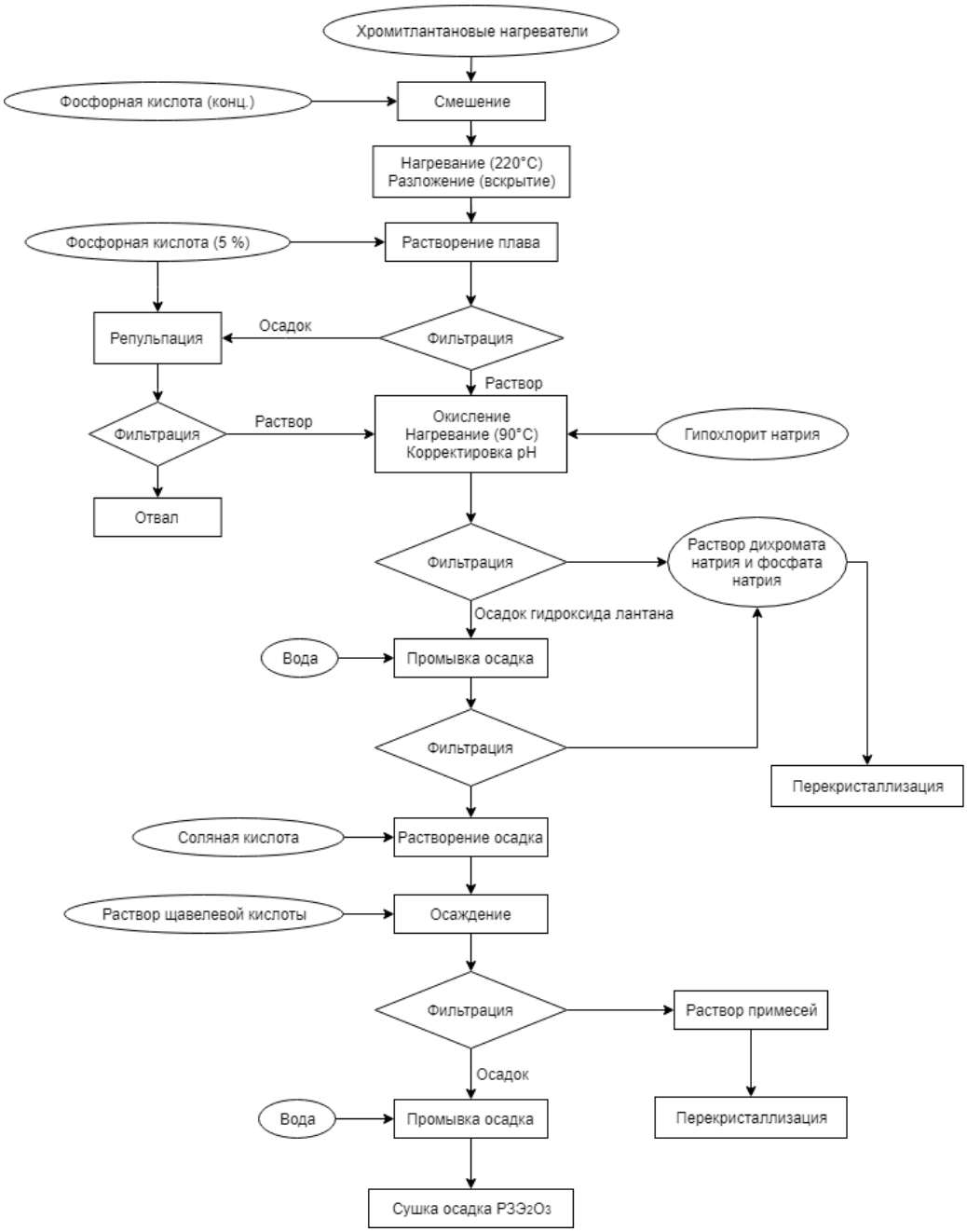


Рис. 1. *Технологическая схема переработки хромитлантановых нагревателей*

схема представлена на рисунке 1). Данный способ довольно экономичен и пригоден для переработке техногенных образований и природного минерального сырья.

Список литературы

1. *Колобов Г.А. Вторичные редкие металлы (тугоплавкие, редкоземельные, радиоактивные).– Запорожье: Изд-во Запорожской государственной инженерной академии, 2016.– 244с.*
2. *Якименко Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений.– Москва: Химия, 1984.– 160с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ СЕРПЕНТИНИТОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.А. Воронов, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

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

Введение

В рамках эффективного природопользования существует проблема переработки серпентинитсодержащего минерального сырья, основным предполагаемым направлением которой является выделение из указанного сырья оксида магния. Указанный способ предполагается проводить с использованием серной кислоты.

Экспериментальная часть

Исследуемый процесс проводился в два этапа. Первый этап – подготовка минерального сырья к сульфатизации. Подготовка сырья заключается в его очистке от магнитной составляющей: проводится двукратная мокрая магнитная сепарация. Для первого этапа разделения использовалась навеска 1 кг сухого серпентинитового минерального сырья. После проведения процесса было получено 2 фракции: магнитная и пульпа, состоящая из воды и минерального сырья. Для второго этапа использовалась пульпа, полученная после первого этапа очистки. После проведения второй стадии полученная пульпа подвергается фильтрации и сушке.

Второй этап – это непосредственно проведение сульфатизации минерального сырья. Процесс сульфатизации проводился последовательно трижды.

Для проведения первой ступени сульфатизации использовалась навеска 200 г минерального сырья, очищенного от магнитной фракции, 520 г дистиллированной воды и 280 г серной кислоты с концентрацией 96%. Навеска переносилась в термостойкий стакан, к ней при перемешивании приливалась вода до образования однородной пульпы. После образования пульпы при перемешивании порциями приливалась серная кислота. Процесс сульфатизации проводился при перемешивании в течение 1 часа. После проведения сульфатизации раствор остывал. Остывший раствор подвергался процессу вакуумной фильтрации. В фильтрате повышали кислотность до pH=2. При pH=2 в фильтрате наблюдался процесс кристаллизации с образованием прозрачных кристаллов. Сухой остаток собирался и высушивался.

Для проведения второй ступени сульфатизации использовался высушенный сухой остаток после первой ступени сульфатизации массой 146,42 г, 520 г дистиллированной воды и 280 г серной кислоты с концентрацией 96%. Навеска переносилась в термостойкий стакан, к ней при перемешивании приливалась вода до образования однородной пульпы. После образования пульпы при перемешивании порциями приливалась серная кислота. Процесс сульфатизации проводился при перемешивании в течение 1 часа. После проведения сульфатизации раствор остывал. Остывший раствор подвергался процессу вакуумной фильтрации. В фильтрате повышали кислотность до pH=2. При pH=2 в фильтрате наблюдался процесс кристаллизации с образованием прозрачных кристаллов. Сухой остаток собирался и высушивался.

Для проведения третьей ступени сульфатизации использовался высушенный сухой остаток после второй ступени сульфатизации массой 121,42 г, 520 г дистиллированной воды и 280 г серной кислоты с концентрацией 96%. Навеска переносилась в термостойкий стакан, к ней при перемешивании приливалась вода до образования однородной пульпы. После образования пульпы при перемешивании порциями приливалась серная кислота. Процесс сульфатизации проводился при перемешивании в течение 1 часа. После проведения сульфатизации раствор остывал. Остывший раствор подвергался процессу вакуумной фильтрации. В фильтрате повышали кислотность до pH=2. При pH=2 в фильтрате наблюдался процесс кристаллизации с образованием прозрачных кристаллов. Сухой остаток собирался и высушивался. После третьей сульфатизации масса сухого остатка составляла 117,85 г.

После каждой ступени сульфатизации проводилось плавное увеличение pH, при этом при каждом появлении осадка проводилась фильтрация и определение состава твердой фазы (качественно и количественно).

Заключение

При проведении процесса сульфатизации серпентинитового минерального сырья с предварительным проведением магнитной сепарации была показана возможность переработки указанного сырья с последовательным выделением примесей с последующим получением оксида магния.

РАЗДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Т.С. Голодова
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tsg5@tpu.ru

Введение

При переработке различного сырья, содержащего рубидий и цезий, прежде всего возникают трудности по разделению их друг от друга, что имеет важное практическое значение, поскольку применение каждого из этих металлов в промышленности занимает особое место. Так, например, цезий, благодаря крайне низкой работе выхода электрона, незаменим при производстве высокочувствительных и малоинерционных фотоэлектрических приборов – фотоэлементов, фотоумножителей, а рубидий, в свою очередь, в ядерной промышленности и медицине [1].

Для выделения и очистки соединений рубидия и цезия применяются или рекомендуются либо методы фракционированной кристаллизации, либо методы осаждения труднорастворимых соединений [2].

В данной работе предложен метод разделения хлоридов рубидия и цезия с применением этанола. Целью работы является проверка эффективности данного метода для разделения хлоридов рубидия и цезия.

Теоретическая часть

Рубидий, как и цезий, – мягкий легкоплавкий щелочной металл серебристо – белого цвета, однако, обладающий природной радиоактивностью, сопровождающийся бета-распадом изотопа ^{87}Rb [3]. На этом основано качественное определение рубидия, применяемое в данной работе.

Галогениды рубидия и цезия МеГ (где Г: F^-, Cl^-, Br^-, J^-), особенно хлориды, изучены наиболее детально. Они имеют высокие температуры плавления и кипения, причем первые уменьшаются от фторидов к иодидам [4].

Хлориды рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде, ее значительное увеличение с температурой благоприятствует отделению рубидия и особенно цезия от натрия.

Хлориды рубидия и цезия значительно растворяются в HCl без образования новых фаз, также имеют высокую растворимость в муравьиной кислоте. Растворимость хлоридов цезия и рубидия в этаноле при комнатной температуре составляет: 0,76 и 0,36 моль/кг, соответственно [5].

Методика эксперимента

В качестве исходного сырья использовались кристаллы хлоридов рубидия и цезия. На основе их растворимости в этаноле был применен метод дробной кристаллизации.

Данный способ заключается в добавлении к массе кристаллов определенного объема спирта с последующим перемешиванием. Таким образом, в осадке остается рубидий, цезий же переходит в спиртовой раствор. После чего методом перегонки отделяются кристаллы рубидия. Далее цикл повторяется путем приливания такого количества спирта, которое отбиралось для перегонки, к оставшимся кристаллам, обедненным по цезию.

Степень разделения хлоридов рубидия и цезия определялась путем измерения радиоактивности кристаллов относительно исходного раствора и в среднем составила 65 %.

Результаты и их обсуждение

Исследовалось разделение хлоридов рубидия и цезия с помощью этанола методом дробной кристаллизации. Измерение β-активности показало концентрирование рубидия преимущественно в исходных кристаллах, согласно методике. Степень разделения составила 65 % по хлориду цезия. Несмотря на относительно ма-

лую степень разделения, данный способ имеет преимущество, связанное с экономичностью, благодаря регенерации спирта и его повторного использования в качестве исходного реагента.

Список литературы

1. *Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия.– М.: «Химия», 1970.– 408с.*
2. *Плющев Л.Е., Цезий.– М.: Издательство иностранной литературы, 1963.– 230с.*
3. *Грейвер Н.С., Беляев А.И. Основы металлургии. Легкие металлы.– М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963.– 519с.*
4. *Плющев В.И. Редкие щелочные элементы. Сборник докладов II Всесоюзного совещания по редким щелочным элементам.– Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1967.– 401с.*
5. *Перельман Ф.М. Рубидий и цезий.– М.: Издательство АН УССР, 1960.– 140с.*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС ТВЕРДЫМ ВОССТАНОВИТЕЛЕМ

К.В. Гончаров, А.С. Атмаджиди
Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией проблем переработки комплексных руд им. И.П. Бардина Г.Б. Садыхов

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, alexandra_0492@mail.ru

Наибольшая часть российских запасов титана сосредоточена в бедных по содержанию диоксида титана рудах, таких как титаномагнетитовые руды. Наиболее перспективными являются Урал, Кольский полуостров, Сибирь и Дальний Восток [1]. В России низкотитанистые титаномагнетиты Качканарского месторождения используются на Нижнетагильском металлургическом комбинате с применением доменной плавки, в результате которой получают чугун и ванадиевый шлак, которые затем перерабатываются на сталь и пентаоксид ванадия. За рубежом (Китай, ЮАР, Канада и др.) реализуются две схемы переработки такого сырья – доменная плавка и электроплавка. Последняя применяется при содержании TiO_2 более 4% и, не смотря на предварительную металлизацию, отличается высокими энергозатратами, в т.ч. из-за высокого выхода шлака [2]. При этом, независимо от технологии, титан безвозвратно теряется с отвальными шлаками. На данный момент возникает необходимость в создании энергоэффективного способа переработки высокотитанистых титаномагнетитов. Большой интерес представляет ильменит-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове. При обогащении руд данного месторождения возможно получение двух концентратов – ильменитового и титаномагнетитового. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. Получающийся при обогащении черновой титаномагнетитовый концентрат требует дополнительного обогащения. Предварительно авторами была проведена мокрая магнитная сепарация чернового титаномагнетитового концентрата с целью удаление нерудных силикатных примесей. Получен титаномагнетитовый концентрат следующего состава, %: 59,4 $Fe_{общ}$, 6,4 TiO_2, 1,4 SiO_2, 0,74 V_2O_5 и др. Для его дальнейшей переработки применялась разработанная в ИМЕТ РАН технология комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с применением метода прямого получения железа, имеющая ряд преимуществ перед традиционными способами [3–5].

Исследования по восстановлению брикетов из обогащенного титаномагнетитового концентрата и кокса на угольной постели показали, что максимальное восстановление железа с наиболее полным разделением металла и шлака происходит при температуре 1550 °С и 16%-ном расходе кокса от массы концентрата. Полученный металл представляет собой стальной продукт с содержанием углерода 1,92%, V_2O_5 0,28%. Такой гранулированный стальной

продукт является товарным продуктом и может быть переработан в конвертерах для получения качественной стали с извлечением ванадия в ванадиевый шлак. Шлак содержит более 42 % TiO_2 и 2,9 % V_2O_5, что позволяет использовать его для дальнейшей переработки с извлечением ванадия и титана. Этот шлак целесообразно перерабатывать по известково-сернокислотной схеме из-за высокого содержания кальция для извлечения ванадия . Из титансодержащего остатка может быть получен исскуственный рутил, являющийся сырьем для получения титана и его соединений.

Список литературы

1. *Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология / под ред. В.А. Резниченко.– М.: Наука, 1986.– 292с.*
2. *Производства ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. / В.И. Чумарова // Черметинформация. Серия: Ферросплавное производство, вып. 2.– М.: 1986.– 22с.*
3. *Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Заблоцкая Ю.В., Олюнина Т.В., Кирюшкина Н.Ю., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Зеленова И.М. // Журнал «Титан».– Москва, 2006.– №1(18).– С.12–19.*
4. *Садыхов Г.Б. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция / Г.Б. Садыхов, К.В. Гончаров, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Металлы, 2013.– №2.– С.3–11.*
5. *Гончаров К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака: дис. канд. тех. наук: 05.16.02.– Москва, 2015.– 162с.*

ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСОНИТРАТА ГАДОЛИНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ЗНАЧЕНИИ pH

Е.В. Гордеев
Научный руководитель – к.х.н., доцент УрФУ М.А Машковцев
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, egorgordeev1998@mail.ru

Разработка технологии получения наноразмерных гидроксонитратов редкоземельных элементов являются важной технологической задачей из-за уникальных их функциональных свойств: электрических, магнитных и оптических.

Цель работы: изучение влияния концентрации нитрата аммония в реакционном объёме на размер гидроксонитратов гадолиния, полученных методом осаждения при постоянном значении pH.

Осаждение проводили путем одновременного сливания раствора нитрата гадолиния и раствора осадителя в общий реакционный объём при постоянном значении pH. В качестве осадителя использовали водные растворы гидроксида натрия или аммония с концентрацией 5 моль/л. При использовании в качестве осадителя водного раствора аммиака осаждение проводили при различных концентрациях нитрата аммония в общем реакционном объёме: 0,1; 0,3; 1; 3 и 5 моль/л. При использовании в качестве осадителя водного раствора гидроксида натрия осаждение проводили при различных концентрациях нитрата натрия в реакционном объеме: 0,1; 0,3; 1 и 5 моль/л. После осаждения образцы гидроксонитратов гадолиния фильтровали, сушили при 120 °C в течении 4-х часов и обжигали при 600 °C в течении 2-х часов. В процессе осаждения, а также после сушки и обжига проводили определение размера и морфологии частиц при помощи методов лазерной дифракции и оптической микроскопии.

Обнаружено, что при осаждении водным раствором аммиака с концентрацией нитрата аммония в реакционном объеме на уровне от 0,1 до 3 моль/л размер частиц увеличивается в среднем от 24 до 45 мкм, при этом образуются сфероидальные частицы, не спекающиеся во время сушки и обжига. В процессе осаждения с концентрацией нитрата аммония в реакционном объеме 5 моль/л размер частиц остается постоянным на уровне ~8 мкм, во время сушки эти частицы спекаются с образованием крупных

агрегатов.

Использование в качестве осадителя водного раствора гидроксид натрия приводит к похожей зависимости: с концентрацией нитрата натрия 0,1; 0,3 и 1 моль/л средний диаметр частиц увеличивается с 18 до 24 мкм, при концентрации нитрата натрия равной 5 моль/л в течении всего осаждения частицы имеют средний радиус на уровне 7 мкм. После сушке все образцы, полученные при использовании NaOH, спекаются с образованием прочных агрегатов.

Наблюдаемые зависимости были объяснены при использовании концепции электрокинетической стабилизации лиофильных систем и на основе различия буферных свойств ионов солевого фона: при концентрации менее 5 моль/л специфическая адсорбция нитрат-ионов на поверхности гироксонитрата гадолиния не выражена, заряд на поверхности частиц не образуется, что обеспечивает их рост в процессе осаждения и отсутствие агрегации в процессе сушки; при концентрации нитрат-ионов более 5 моль/л на поверхности происходит специфическая адсорбция нитрат-ионов, что приводит к формированию ДЭС, подавлению роста частиц в процессе осаждения и их агрегации на стадии сушки.

Образование разных по размеру частиц гидроксонитрата гадолиния, полученного при использовании вышеуказанных осадителей, было объяснено различием в буферных свойствах ионов солевого фона: при использовании $NH_3 \cdot H_2O$ в месте падения капли раствора нитрата гадолиния в реакционный объём происходит диссоциация молекул аммиака, что приводит к быстрой стабилизации pH в зоне формирования зародышей на заданном уровне, тогда как при использовании NaOH стабилизация pH происходит существенно дольше, что приводит к изменению механизма нуклеации.

МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

А.Н. Драньков[1,2], Е.К. Папынов[1,2], И.А. Ткаченко[2], В.О. Главинская[1]
Научный руководитель – д.х.н., чл.-корр.РАН, директор академического департамента ядерных технологий ШЕН ДВФУ И.Г. Тананаев[1,2]

[1]Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8

[2]Институт химии ДВО РАН 690022, Россия, г. Владивосток,
пр. 100-лет Владивостоку 159, chemi@ich.dvo.ru

В настоящей работе синтезированы наноструктурированные магнитные сорбенты на основе пористых оксидов железа и их восстановленных форм. Исследованы сорбционные свойства и изменение характера взаимодействия полученных сорбентов с уранил-ионами в зависимости от фазового состава и структуры твердой матрицы.

В ходе физико-химических методов исследования было выявлено, что условия термообработки материалов влияют на состав, структуру и свойства (магнитные и сорбционные) пористых оксидов.

Согласно данным РФА фазовый состав полученных таким образом оксидов представляет смесь маггемита и гематита. Последующая консолидация данных оксидов термовосстановительной обработкой обеспечивает образование нанокристаллического железа, однако, присутствие маггемита на дифрактограммах свидетельствует о неполном протекании процесса восстановления (табл. 1). Получаемые восста-

Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики пористых оксидов железа

Образец	РФА	$S_{уд}$ (БЭТ), $м^2/г$	M, эме/г		H_c, Э	
			2 К	300 К	2 К	300 К
Fe-1	γ-Fe_2O_3/α-Fe_2O_3	47,3	26	23	–200/200	–130/130
Fe-2	Fe/γ-Fe_2O_3	0,2	140	133	–170/170	–180/180

новительной обработкой консолидированные материалы характеризуются высокими значениями намагниченности (до 140 эме/г), по сравнению с исходными оксидами (табл. 1). Значение коэрцитивной силы не превышает 200 Э, что соответствует параметрам магнитомягких систем.

Кинетические кривые сорбции (рис. 1) описывают высокую эффективность извлечения уранил-катионов UO_2^{2+} из кислых и слабокислых сред сорбентами консолидированного типа (образец Fe-2), за счет быстрой кинетики окисления железа (Fe^0 и Fe^{2+}). Исходные порошки наноструктурированных оксидов железа (образец Fe-1) механически неустойчивы и способны к частичному растворению при низких значениях pH, что связано с отсутствием «восстановительного осаждения» урана и его комплексообразованием в присутствии карбонат-ионов. Устойчивые отрицательно заряженные уранил-карбонатные комплексы, образующиеся на поверхности адсорбента, блокируют его активные центры, тем самым лимитируя процесс сорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00066 «мол_а».

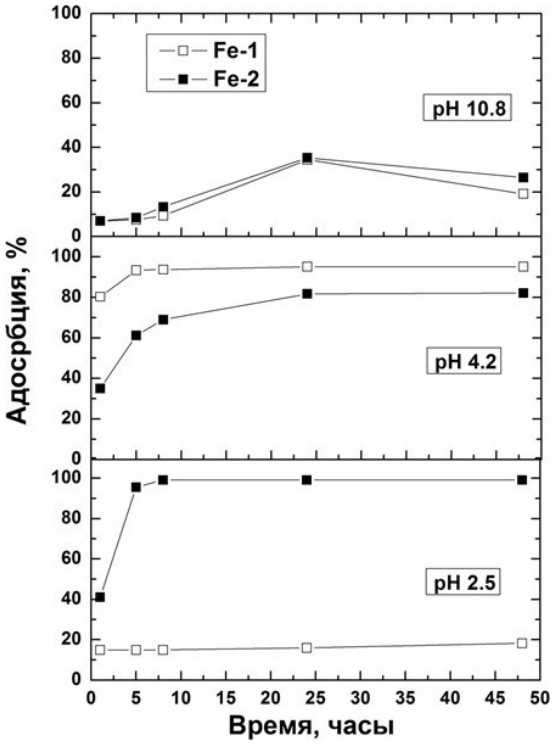


Рис. 1. *Кинетические кривые сорбции уранил-ионов из водных растворов при различных значениях pH с использованием сорбентов на основе наноструктурированных оксидов железа и их восстановленных форм*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ O/N НА РАСТВОРИМОСТЬ TiON-ПОКРЫТИЙ В МОДЕЛЬНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Е.В. Ефимова, Л.А. Леонова, Е.Л. Бойцова
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХТРЭ ФТИ Л.А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30,eve7@tpu.ru

В настоящее время перспективными для хирургических стентов являются покрытия оксинитрида титана (TiON). Установлено [1–2], что допирование азотом покрытия на основе диоксида титана придает имплантатам антитромбогенные свойства и улучшает их гемосовместимость. Однако, как варьирование содержания азота может влиять на свойства покрытий, не изучено. Причем стенты в организме «работают» в условиях гидродинамических нагрузок (ток крови, желчи), что может сказаться на состояние покрытий в процессе эксплуатации.

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношений O/N и условий выдержки в растворах TiON покрытия на его химическую стойкость.

В экспериментах участвовали титановые подложки 20×20×1 мм с двухсторонним покрытием Ti–O–N с различным содержанием кислорода (1–2) и азота (1–4). Объем растворов – в зависимости от площади образца согласно рекомендациям ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Образцы покрытий с соотношением O/N = 1/3 испытывались в статических и динамических условиях. Подложки с покрытиями выдерживались в модельных растворах крови и желчи (основа – раствор Рингера и мочевина, соответственно) в течение 5 недель (912 ч.). Далее образцы вынимались, взвешивались, а раствор анализировался на предмет обнаружения элементов покрытия (Ti). Для этих целей использовали атомно-эмиссионный анализ на спектрометре ICAP 6300

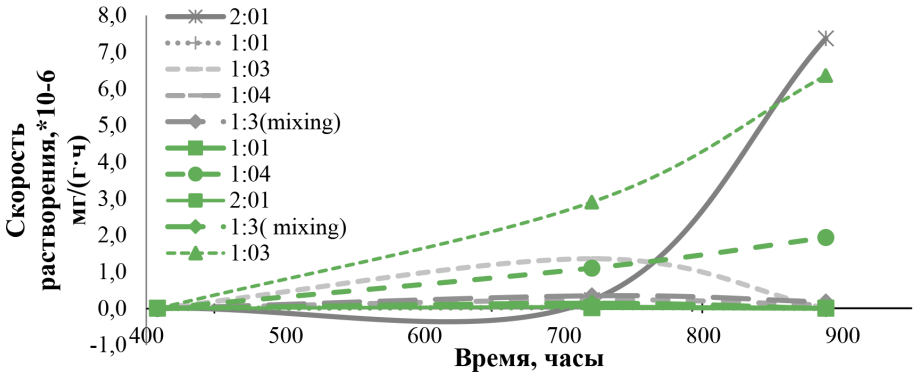


Рис. 1. *Изменение скорости растворения покрытия в экспериментальных жидкостях с течением времени: зеленые – в растворе Рингера, серые – в растворе мочевины*

Duo. В качестве стандартных, эталонных растворов использовались свежеприготовленные модельные растворы.

Химическую стойкость оценивали по скорости растворения покрытия по формуле:

$$R_S = \frac{1}{S} \cdot \frac{dC}{dt'},$$

где S – удельная площадь поверхности образца, $м^2/г$.

В случае протекания реакции на однородной поверхности, скорость растворения будет изменяться пропорционально величине поверхности раздела. Результаты приведены на Рисунке 1.

Из графиков зависимостей видно, что на протяжении 400 часов, происходит небольшой рост скорости растворения для большинства образцов, а после ее уменьшене, что, предположительно, связано с обратным осаждением ионов из растворов на тестируемых поверхностях. Однако для образцов, испытывающих гидродинамические нагрузки, по сравнению с образцами, находящимися в растворах в статичных условиях, рост массы и скорость растворения образцов оказались меньше, что предположительно связано с тем, что перемешивание может ограничивать межфазовый массообмен.

Таким образом, было установлено, с увеличением содержания азота в покрытиях – TiON–пленки приобретают химическую, коррозионную стойкость, а нахождение покрытий в динамической среде организма не ускоряет их растворение.

Список литературы

1. *Структурные характеристики оксидных и оксинитридных покрытий титана. / А.А. Пустовалова и др. // Материалы IV Международной научно-практической конференции, г. Томск, 13–15 октября 2016.– С.80–85.*
2. *Пичугин В.Ф., Хлусов И.А., Electrokinetic properties, in vitro dissolution, and prospective hemoand biocompatibility of titanium oxide and oxynitride films for cardiovascular stents // Бюллетень сибирской медицины, 2015.– Т.14.– №2.– С.55–66.*

РАЗДЕЛЕНИЕ U И Pu ПРИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ РЕАКТОРОВ ВВЭР

Н.А. Журавлев, В.А. Карелин, А.А. Азанов
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин
nikolay_shuravlev@mail.ru

В настоящее время основным источником электроэнергии является ядерная энергетика. По окончании компании в атомном реакторе накапливается большое количество облученного ядерного топлива (ОЯТ), которое подлежит хранению. В связи с этим становится актуальной разработка оптимальных методов переработки ОЯТ с выделением из него ценных компонентов таких как уран и плутоний.

Основным методом разделения урана и плу-

тония является экстракция. Экстракционная технология переработки ОЯТ и разделения U и Pu основана на совместной экстракции U^{6+} в виде $UO_2(NO_3)_2$ и Pu^{4+} в виде $Pu(NO_3)_4$. Во всех существующих технологиях разделение U и Pu основано на том, что шести- и четырехвалентные U и Pu хорошо растворимы как в водной фазе, так и в 30%-ном растворе ТБФ в разбавителе, а Pu^{3+} практически нерастворим в органической фазе ТБФ. При восстановлении Pu до трехвалентного состояния он полностью переходит в водный раствор восстановителя и выводится из процесса, в то время как уран целиком остается в органической фазе.

В настоящей работе разделение U и Pu проводят в шестивалентном состоянии в виде UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} в присутствии высаливателя – нитрата алюминия. Проведены исследования в области влияния концентрации высаливателя, построены зависимости изменения α_{Pu} от концентрации $Al(NO_3)_3$ в растворах уранил-нитрата. Исследовано по влияние концентрации нитрата алюминия на α_U и α_{Pu} в 15%-ом и 30%-ом трибутилфосфате, а также в различных концентрациях азотной кислоты. Показано, что для использования нитрата алюминия в качестве высаливателя, необходимо проводить процесс в 1М его растворе.

Построены зависимости изменения α_{Pu}, находящегося в различных валентных состояниях (Pu^{6+}, Pu^{4+} и Pu^{3+}) от концентрации HNO_3 и концентрации трибутилфосфата, составляющей 4,5 и 30% соответственно, в углеводородном разбавителе. Наилучшей экстракционной способностью обладает Pu^{4+}. Максимальное значение $\alpha_{Pu}^{4+}=4{,}6$ при использовании 4,5-го трибутилфосфата получено в 7М HNO_3. Также установлено, что высаливатель также оказывает свое влияние на распределение Pu^{4+}. В 0,5М $Al(NO_3)_3$ коэффициент распределения составляет 5,7, а без высаливателя 0,63, т.е. увеличивается в 9,1 раза. Дальнейшее увеличение концентрации высаливателя не приводит к существенному увеличению коэффициента распределения Pu^{4+}.

Также выполнены исследования по влиянию высаливателя на поведение примесей в ОЯТ. Построены зависимости αNp от концентрации азотной кислоты при экстракции 30%-ным трибутилфосфатом в керосине с концентрацией высаливателя $Al(NO_3)_3$, равной 1,5М. Из зависимости видно, что в вышеуказанных условиях α_{Np} настолько мал, что свидетельствует о неэкстрагируемости нептуния.

Коэффициент распределения циркония при низких концентрациях азотной кислоты на три порядка ниже коэффициентов распределения урана и плутония. С увеличением концентрации кислоты коэффициент распределения циркония возрастает, оставаясь все время ниже коэффициентов распределения урана.

Таким образом, анализируя полученные результаты исследований можно сделать вывод о том, что наиболее опасные примеси – Np и Zr – в присутствии высаливателя – 1,5–2,0М $Al(NO_3)_3$ практически не экстрагируются и не оказывают существенного влияния на процесс экстракционной переработки керамического ОЯТ.

Список литературы

1. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива.– М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006.– 576с.*
2. *Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива.– М.: Атомиздат, 1971.– 448с.*
3. *Зильберман Б.Я. // Радиохимия, 2014.– Т.56.– №6.– С.497–505.*
4. *Мефодьева М.П. Соединения трансплутониевых элементов.– М.: Наука, 1987.– 302с.*
5. *Пузиков Е.А. // Радиохимия, 2013.– Т.55.– №2.– С.140–155.*
6. *Шилов В.П. // Радиохимия, 2014.– Т.56.– №4.– С.289–308.*
7. *Рябков Д.В. // Химическая технология, 2011.– Т.12.– №9.– С.556–563.*
8. *Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива.– М.: Энергоатомиздат, 1983.– 352с.*
9. *Garraway J. // J. Less-Common Met., 1984.– Vol.97.– P.91–203.*
10. *Зильберман Б.Я. // Радиохимия, 1992.– Т.34.– №4.– С.34–41.*
11. *Зайцев А.А. // Радиохимия, 1964.– Т.6.– №4.– С.440–444.*
12. *Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций.– М.: Наука, 1981.– 147с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНА ИЗ ЕГО ГЕКСАФТОРИДА

А.С. Зайцева
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asz36@tpu.ru

Известно, что селен (Se) природного состава состоит из смеси шести стабильных изотопов: ^{74}Se, ^{76}Se, ^{77}Se, ^{78}Se, ^{80}Se, ^{82}Se средняя относительная распространенность в природной смеси которых соответственно равна: 0,87 %, 9,02 %, 7,58 %, 23,52 %, 49,82 %, 9,19 %.

Изотопы Se применяются в биологии и медицине, технике, ядерно-физических исследованиях, также являются стартовым материалом для получения радиоактивных изотопов.

В мире современных технологий существуют различные методы разделения стабильных изотопов высокой изотопной чистоты. Наибольшее распространение получили такие методы разделения изотопов как электромагнитное разделение, газовая диффузия и основной промышленный метод разделения в России – центрифужное разделение.

Для разделения изотопов Se в качестве рабочего вещества в центрифужной технологии используется легколетучее и термостабильное соединение – гексафторид селена (SeF_6). Можно считать, что у центрифужного метода нет в настоящее время другого промышленного метода разделения изотопов Se, который мог бы ему составить конкуренцию.

Целью данной работы было составить технологическую последовательность получения Se из SeF_6.

В экспериментальной работе использовали отвальный SeF_6, предоставленный АО «Сибирский Химический Комбинат». Все используемые химические реагенты были химически чистые.

Известны способы получения элементного Se из газообразного SeF_6 путем его восстановления щелочными металлами (калием при 60 °C, натрием, литием при 500 °C), сурьмой при 100 °C, мышьяком при 180 °C, кремнием при 250 °C. Недостатком известных способов является необходимость ведения процесса при высоких температурах, что усложняет аппаратурное оформление процесса, приводит к загрязнению восстановленного Se металлом-восстановителем и продуктами коррозии материала реактора, от которых требуется дополнительная очистка, что снижает выход целевого продукта – Se высокой чистоты.

В нашей работе для получения Se использовали гидразин гидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$) в качестве восстановителя SeF_6 в кислой среде. Восстановление SeF_6 с использованием $N_2H_4 \cdot H_2O$ протекает по общему уравнению 1.

$$2SeF_6 + 9N_2H_4 \cdot H_2O \rightarrow \rightarrow 2Se\downarrow + 6N_2H_6F_2 + 3N_2\uparrow + 9H_2O \qquad (1)$$

Схема получения Se из SeF_6 включает стадии переконденсации SeF_6 из транспортировочной емкости в химический реактор, реакции восстановления при нагревании и перемешивании компонентов смеси, фильтрации, промывки и сушки Se.

Полученный таким образом Se является недостаточно чистым и содержит еще некоторое количество примесей. Его химическая чистота составляет 98–99 %. Поэтому, для получения химически чистого селена, его подвергали трехкратной дистилляции в вакууме.

Рентгенофазовый анализ, который проводился на дифрактометре D8 Discover (CuKα-излучение), показал, что полученный Se имеет гексагональную модификацию.

Содержание примесей в элементном Se анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Q (Thermo Scientific). Результаты количественного химического анализа примесей приведены в таблице 1. Содержание основного вещества Se составляет не менее 99,5 %.

Таблица 1. Содержание примесей в элементном Se

Определяемый элемент	Содержание, ppm
Ca	19 ± 4
Co	< 0,03
Cu	1,4 ± 0,1
Fe	< 7
Mn	0,24 ± 0,02
Mo	< 0,1
Ni	16 ± 4
Pb	0,8 ± 0,05
Sn	< 0,08
Zn	4,4 ± 0,4

Полученный рассмотренным способом Se имеет химическую чистоту не менее 99,5 %. Выход Se составляет не менее 97 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ

С.О. Закроев, А.А. Смороков
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

В настоящее время большой интерес в химической технологии представляет фтораммонийный способ переработки руд, позволяющий провести комплексную переработку руд с конечным продуктом высокого качества. В настоящее время известны методы получения высокочистых оксидов вольфрама, циркония и кремния, использующие фторид аммония, а также метод получения диоксида титана технической чистоты.

Известна технология получения технического чистого оксида титана посредством сублимации фторированного продукта, полученного после спекания ильменитового сырья с смесью фторидов аммония [1].

$$FeTiO_3 + 11NH_4F \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_3FeF_5 + 6NH_3 + 3H_2O$$
$$CaO + 2NH_4F \rightarrow CaF_2 + 2NH_3 + H_2O$$
$$Al_2O_3 + 12NH_4F \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 6NH_3 + 3H_2O$$
$$MgO + 2NH_4F \rightarrow MgF_2 + 2NH_3 + H_2O$$
$$SiO_2 + 6NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Полученный гексофтортитан аммония (ГФТА) выделяется сублимацией, однако предварительно отгоняется гексофторсиликат аммония (ГФСА). Выход титана в процессе сублимации достигает 90 % [2]. При этом конечный продукт загрязняется железом, а полученный после прокалки или гидрометаллургической перечистки диоксид титана не подходит для использования в лакокрасочной промышленности.

Для увеличения чистоты и выхода конечного продукта необходимо изучить условия осаждения различных элементов. Фторидные комплексы растворялись в насыщенном растворе фторида аммония, а затем осаждались при различных pH.

Наиболее полное осаждение железа наблюдается при pH = 7,5, наиболее полное осаждение титана наблюдается при pH = 10. Предлагается организовать процесс в две стадии: стадию осаждения железа и стадию осаждения титана.

По итогам работы предлагаются дробное осаждение – первая стадия при pH = 6–7 для осаждения примесей, вторая при pH = 10 для осаждения титана. После фильтрации твердая фаза прокаливается для получения технического диоксида титана, жидкая фаза отправляется на регенерацию раствора фторида аммония.

Таблица 1. Концентрация различных элементов в растворе при разных pH мг/л

pH	Ti	Fe	Si	Ca	Mg	Al	Mn
7,5	27474	0	0	2106	349	1062,6	0
8	22500	1375	700	2100	343	1062	3800
9	7500	100	0	2100	346	1061,9	3960
10	5903	10	0	2067	359	712,5	3530

Список литературы

1. *Производство отечественного диоксида титана на основе фтораммонийного способа переработки ильменита / Андреев А.А., Дьяченко А.Н, Крайденко Р.И. // Химическая промышленность сегодня, 2007.– №9.– С.13–17.*
2. *Андреев А.А. Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида ти-*

тана из ильменита: диссертация кандидата технических наук: 05.17.02 / Андреев Артём Андреевич; [Место защиты: Томский политехнический университет].– Томск, 2007.– 141с.: ил. РГБ ОД, 61 08-5/28.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД ИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ АЭС

К.А. Кобелева, В.А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kseniya.kobeleva.95@mail.ru

Безопасная и надежная работа атомных электростанций непо-средственно зависит от степени очистки водного теплоносителя. Такой параметр как концентрация хлорид ионов, например, суще-ственно влияет на качество теплоносителя. Данная концентрация не должна превышать 100 мкг/дм^3, а 150 мкг/дм^3 считается аварий-ным. Ранее проведенные исследования продемонстрировали, что F^--ион оказывает в 10 раз большее влияние на коррозию оборудования, нежели Cl^--ион.

На АЭС нормируется концентрация Cl^--ионов в теплоносителе первого и второго контуров и в химически обессоленной воде, употребляемой с целью подпитки теплоносителя. Концентрацию фторид ионов измеряют, определяя электропроводность раствора, которая является интегральным показателем. Следовательно, необходимость прямого измерения концентрации F^--ионов является актуальной задачей.

Представлен потенциометрический метод определения концентрации фторид ионов и определены основные метрологические характеристики фторидселективного электрода (ФСЭ) в интервале 10^{-4}–10^{-7} моль/дм^3 F^--ионов.

При проведении исследований установлено, что на стабильность и воспроизводимость показаний основное воздействие оказывает концентрация OH^--ионов. Определено, что при отношении $[OH^-]:[F^-]$ в растворе выше, чем 1 : 10 OH^--ионы изменяют отклик ФСЭ. Вследствие чего, выбор фонового электролита является первостепенной задачей при исследовании потенциометрического ме-тода анализа

Были найдены условия, при которых ФСЭ в интервале концентраций F^--ионов 10^{-4}–10^{-7} моль/дм^3 имеет положительные метрологические характеристики, и потенциометрический метод возможно применять для определения микроконцентраций F^--ионов в технологических водах электростанций.

Для определения возможности использования ФСЭ в диапазоне низких концентраций выполнены исследования по определению ЭДС системы при изменении концентрации F^--ионов от 10^{-4} до 10^{-7} М (pF = 4–7) (рисунок 1).

Чтобы обеспечить устойчивость показаний ФСЭ в исследуемые растворы добавляли 0,1 М HCl (рисунок 2).

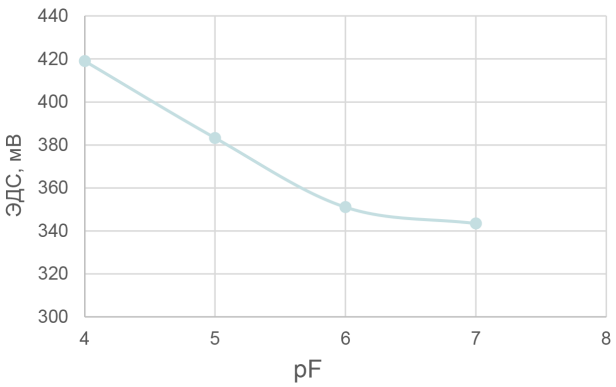


Рис. 1. *График зависимости среднего значения ЭДС от концентрации F^--ионов без добавления фонового электролита*

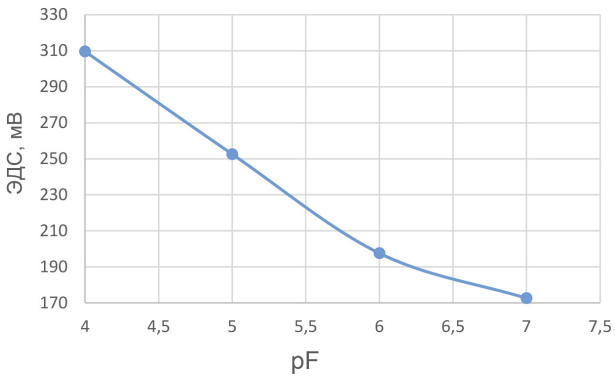


Рис. 2. *График зависимости среднего значения ЭДС от концентрации F^--ионов с добавлением фонового электролита – 0,1 М HCl*

Список литературы

1. *Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. Журнал аналитической химии, 2003.– 58.– №10.– 1056–1063.*
2. *Карелин В.А., Кобелева К.А., Страшко А.Н., Дубровин А.В. Менделеевский съезд по общей и прикладной химии.– Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016.– 278.*

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА СЕРЕБРА

А.С. Крамаренко

Научный руководитель – к.х.н. В.П. Дмитриенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kingyry1221@yandex.ru

Серебро является одним из самых первых элементов, которые известны человечеству. В древности этот металл использовался по большей части для изготовления браслетов, ожерелий и монет. Сегодня же серебро в основном используется в электронике, медицине, а также в химической промышленности в качестве катализаторов, используется при производстве аккумуляторов. В последние годы, большой интерес вызывает проблема получения наноразмерных порошков металлов, так как они обладают уникальными химическими и физическими свойствами и широким спектром применения [1]. Методы получения наноразмерных порошков металлов довольно разнообразны. Одним из них является электрохимическое получение порошков металлов из растворов с размером от 5–50 нм [2]. Кроме того, электрохимическое извлечение металлов из водных растворов, в частности серебра, является классическим методом процессов электроэкстракции и электрорафинирования, которые используются в промышленном масштабе. На аффинажных заводах используется следующая технология получения серебра высокой чистоты и определенного гранулометрического состава, представленная на рисунке 1.

На стадии электролиза происходит восстановление серебра из азотнокислых растворов по реакции 1.

$$Ag^{+} + \bar{e} \rightarrow Ag^{0} \qquad (1)$$

При этом примеси золота и металлов платиновой группы выпадают в осадок в виде шлама, а электроотрицательные примеси остаются в растворе.

Недостатки данной схемы: 1 – наличие большого количества промежуточных стадий, 2 – ручной или механический съем серебра с пластинчатых катодов. Недостаток 1 можно устра-

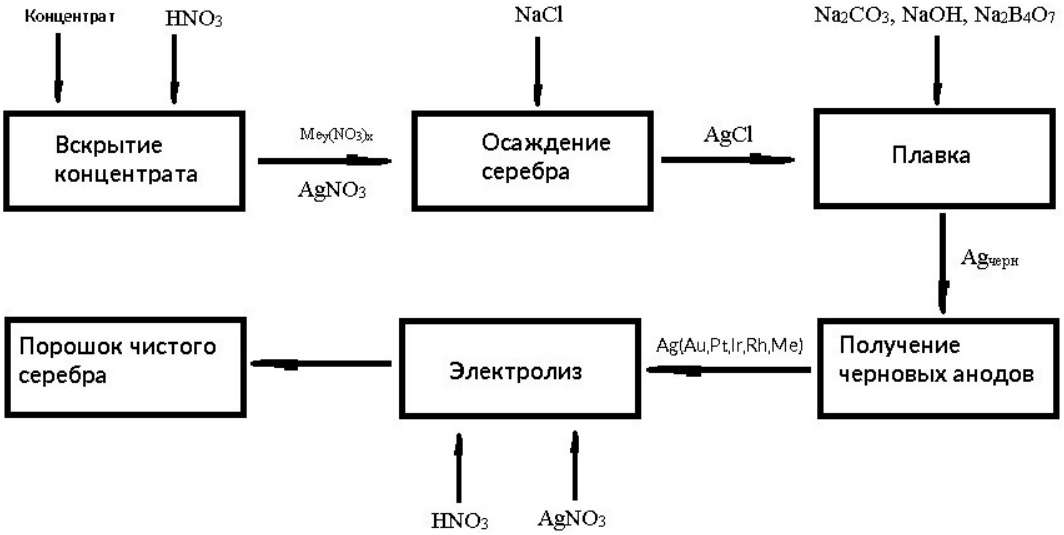


Рис. 1. *Технологическая схема получения серебра*

нить электролизом серебросодержащей пульпы в мембранном электролизере. Недостаток 2 устраняем применяя постоянный автоматический съем порошка серебра. Размеры кристаллов серебра зависят от способа съема порошка. На рисунке 2 представлена схема электролизера с автоматическим съемом серебра.

Таким образом, при использовании предложенного электролизера можно получать серебро высокой чистоты, а также регулировать размер частиц полученного порошка. Нами изготовлен лабораторный электролизер объемом 5 литров, катод – титановый, анод – графитовый при электроэкстракции и из чернового серебра при рафинировании. Проводятся исследования для определения оптимальных технологических параметров.

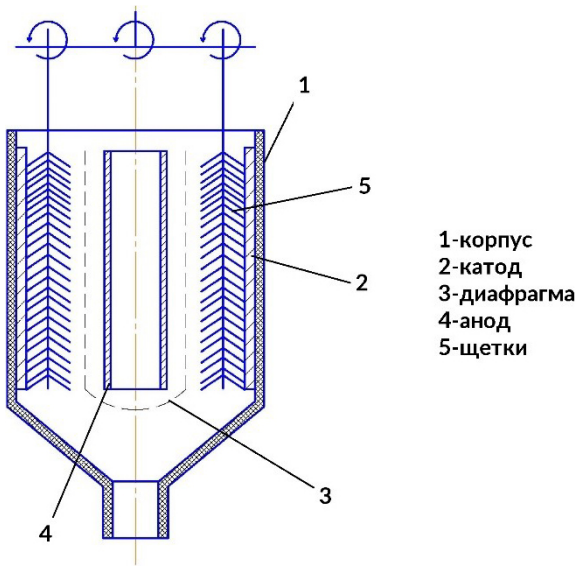


Рис. 2. *Электролизер с автоматическим съемом*

Список литературы

1 *V.V. Volkov, Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen / V.V. Volkov, T.A. Kravchenko, V.I. Roldughin // Russian Chemical Reviews, 2013.– Vol.82.– №5.– P.465–482.*

2 *Electrochemical Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles in Solution / G.R. Nasretdinova, R.R. Fazleeva, R.K. Mukhitova, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, A.Yu. Ziganshina, and V.V. Yanilkin // Russian Journal of Electrochemistry, 2015.–Vol.51.– №11.– P.1029–1040.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ BeO–UO_2 И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТАБЛЕТКЕ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

О. Мендоса
Научный руководитель – д.ф.-м.н. И.В. Шаманин

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

Высокая температура в ТВЭЛе сокращает срок службы топлива и является одной из причин для изучения композитных материалов топлива реакторов.

Дисперсионным ядерным топливом называется композиционный материал, в котором делящийся материал находится в форме включения в матрицу из материала с высоким коэффициентом теплопроводности и низким поглощением нейтронов. Для расчета распределения температуры в ТВЭЛЕ сначала, нужно найти коэффициент теплопроводности элементарной ячейки композиционного материала с вкраплениями λ, матрицы (BeO) с включением UO_2. Расчет коэффициентов теплопроводности произведен в среде Visual Basic, которая позволяет автоматизировать расчеты, [1].

Второй шаг: определение теплового потока, используя уравнение теплопередачи [2] (1)

$$\lambda \bullet \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \bullet \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right] + q_v = \rho \bullet C_p \bullet \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Далее мы рассмотрим термический анализ топливного элемента ВВЭР. Выясним это, решением классического уравнения теплопроводности.

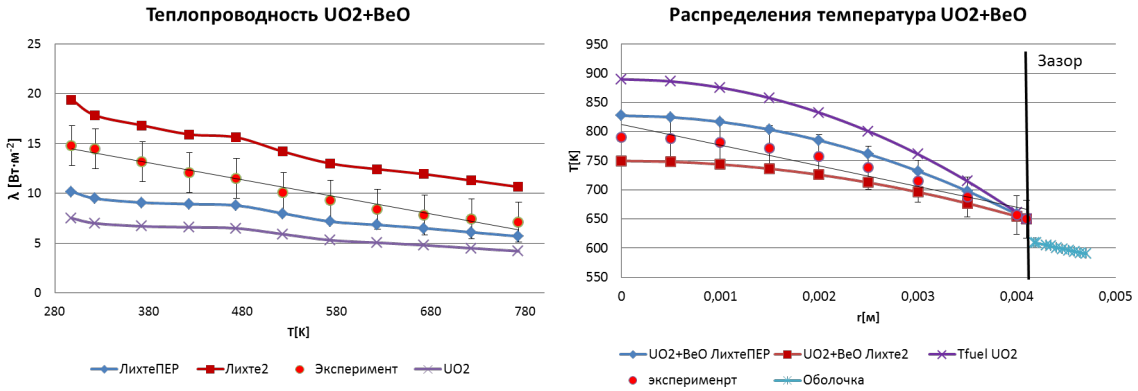


Рис. 1. *Коэффициент теплопроводность (а), распределения температура (б)*

Основные предположения: беря примером реактор ВВЭР, $\partial T/\partial z = 0$, $\partial T/\partial t = 0$, $\partial T/\partial \theta$ тепловыделяющий элемент, этими данными мы можем пренебречь[3].

При использовании функции (1) с предположениями, определенных из аналитической функции, получены значения, аналогичные экспериментальным данным. Определено, максимальная температура в центре таблетки (на оси) композиционного материала $BeO–UO_2$ ниже, чем у однородного UO_2.

Хотя две модели (ЛихтеПЕР и Лихте2) близки к экспериментальным значениям композиционного материала $BeO–UO_2$, для расчета распределения тепла выбирается модель теплопроводности ЛихтеПЕР с температурой 523 К (Рисунок 2а), которая расположена ниже экспериментальных значений. Причиной этого является то, что при использовании этой модели ЛихтеПЕР, распределение температуры будет больше, чем экспериментальное. Это позволяет включить адекватный коэффициент безопасности, когда рассчитываем и определяем характеристики реактора

На графике рисунка 2б, мы можем видеть модель ЛихтеПЕР, значение, соответствующее распределению тепла в композите, имеет $\Delta T \sim 40$ К. При использовании программы [1] полученные результаты аналогичны полученным экспериментальным данным.

В этой работе был предложен метод решения проблем теплопроводности в составном топливном элементе, была найдена модель, позволяющая точно предсказать теплопроводность композиционных материалов. Доказано, что теоретические и экспериментальные температурные данные аналогичны. Обнаружено, что в центре гранулы, температура выше, так разница между теоретической и экспериментальной в $\Delta T \sim 40$ К.

Список литературы

1. *Мендоса О., Каренгин А.Г., Новоселов И.Ю., Шаманин И.В., Определение теплофизических свойств композиционного материала с использованием различных моделей // Фундаментальные Проблемы Современного Материаловедения, 2017.– Т.14.– №2.– С.178–183.*
2. *Todreas N., Kazimi M., Nuclear Systems I, Thermal Hydraulic Fundamentals. Taylor & Francis, 1993.– P.705.*
3. *Алексеев С.В., Зайцев В.А. Дисперсионное ядерное топливо // Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2015.– 248с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТА АММОНИЯ

О.И. Мишукова
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель И.В. Петлин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Гексафтороалюминат аммония $(NH_4)_3AlF_6$ (фтористый алюминий-аммоний) – бесцветное неорганическое вещество, растворимое в воде [1], представляет собой смешанную соль фторидов алюминия и аммония. Фтористый алюминий-аммоний находит свое применение главным образом как промежуточное соединение при получении трифторида алюминия AlF_3, а так же может быть использован в качестве исходного сырья в производстве флюсов для пайки алюминия и его сплавов: гексафтороалюмината калия, цезия и т.д. [2].

Цель данной работы – исследовать процесс получения гексафтороалюмината аммония при различных условиях и сделать вывод о наиболее эффективном способе проведения процесса.

Гексафтороалюминат аммония получают взаимодействием оксида алюминия с фторидом аммония или гидроксида алюминия с гидродифторидом аммония [3]:

$$Al_2O_3 + 12NH_4F = 2(NH_4)_3AlF_6 + 6NH_3 + 3H_2O, \quad (1)$$

$$Al(OH)_3 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O. \quad (2)$$

Термодинамические данные протекания реакций представлены в таблице 1.

Значения энтальпий и энергий Гиббса показывают, что обе реакции уже при комнатной температуре протекают самопроизвольно и с выделением тепла.

В ходе проведения эксперимента на аналитических весах взвешивали навески гидроксида алюминия (23 г) и гидродифторида аммония (67 г). Исходя из растворимости гидродифторида аммония (67 г/ 100 мл), готовили его водный раствор и суспензию гидроокиси алюминия. Процесс получения гексафтороалюмината аммония проводили температурном диапазоне 40–90 °С в течении 1–1,5 часов при постоянном перемешивании. Осадок отфильтровывали на фильтре «Синяя лента», а затем сушили в муфельной печи при температуре 100 °С. Эксперимент проводили во фторопластовой посуде. Исследовали следующие факторы влияния: температура, время реагирования, соотношение реагентов, фаза.

Полученный продукт анализировали при помощи рентгенофазовой спектроскопии.

Таблица 1. Расчетные значения энтальпий и энергий Гиббса реакций получения гексафтороалюмината аммония

$Al_2O_3 + 12NH_4F = 2(NH_4)_3AlF_6$					
T, K	298	313	333	353	373
ΔH_r, кДж/моль	–17,4	–17,3	–17,1	–16,9	–16,8
ΔG_r, кДж	–295,1	–309,1	–327,7	–346,4	–365,0
$Al(OH)_3 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_3AlF_6$					
T, K	298	313	333	353	373
ΔH_r, кДж/моль	–301,8	–301,3	–300,7	–300,1	–299,5
ΔG_r, кДж	–311,3	–311,8	–312,5	–313,2	–314,0

Список литературы

1. *Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов.– 3-е изд., испр.– М.: Химия, 2000.– 480с.*
2. *Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.– М.: Советская энциклопедия, 1988.– Т.1.– 623с.*
3. *Ключников, Николай Григорьевич. Неорганический синтез : учебное пособие / Н.Г. Ключников.– 2-е изд., перераб.– М.: Просвещение, 1988.– 240с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАДИИ УПАРИВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ С ПОМОЩЬЮ БИФТОРИДА АММОНИЯ

Б.Б. Нурмухамбетов, И.С. Селянин, М.И. Тычкина
Научный руководитель – к.т.н, доцент отделения ядерно-топливного цикла Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fvoroshilov@tpu.ru, bbn2@tpu.ru

Вольфрам, обладая высокой плотностью, тугоплавкостью и пластичностью, нашел широкое применение в металлургии не только в металлическом виде, но и в виде сплавов. В природе встречается около 15 видов вольфрамовых минералов, в основном в виде вольфраматов. Основными примесями содержащимися в концентратах являются кальций, железо, титан и марганец. Для выделения основного компонента используют следующие способы: спекание с содой, разложение растворами соды в автоклавах, разложение растворами едкого натра и разложение кислотами [1].

Также существует перспективный способ переработки с использованием бифторида аммония, который включает в себя следующие основные стадии: фторирование, водное выщелачивание, аммиачное осаждение до pH = 8, аммиачное растворение до pH = 12, а также кристаллизация паравольфрамата аммония (ПВА). При аммиачном осаждении вольфрам выпадает в осадок в виде вольфрамата аммония и часть примесей в виде гидроксидов железа, марганца и титана. В результате обработки раствором аммиака до pH = 12 происходит растворение вольфрамата аммония и выпадение примесей гидрооксида железа, марганца, титана и кальция в осадок. Стадия упаривания основана на различии в величинах растворимости примесей марганца, кальция, железа и титана от вольфрама, при этом примеси выпадают в осадок. Т.к. данная стадия предполагает расход большого количества энергии для подвода тепла, то существует необходимость в исследовании данной стадии на эффективность очистки от примесей, которые сопутствуют вольфраму в концентратах.

В качестве сырья использовался вольфрамовый концентрат месторождения Закаменск. Состав пробы был определен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Результаты представлены в таблице 1.

Для проведения исследования были взяты пробы профторированного вольфрамового концентрата массой по 100 г. Фторирование проведено при температуре 210 °C и 100 % избытке бифторида аммония в течение 8 часов, при этом степень фторирования составила 87 %. Каждая навеска подвергалась водному выщелачиванию, добавлением 150 г воды в каждую. После этого растворы отделяли от не растворившейся твердой фазы. Затем одна проба упаривалась до выпадения примесей в осадок, а вторая проба данному процессу не подвергалась. Далее, обе пробы подвергались аммиачному осаждению до pH = 8, а затем аммиачному растворению до pH = 12. Оба раствора направляются на кристаллизацию ПВА. Полученные осадки ПВА проанализированы с помощью атомно-эмиссионного анализа, с целью определения элементного состава полученных продуктов. Т.к. все стадии были идентичны, то влияние на состав продукта вносит только стадия упаривания. Результаты анализов приведены в таблице 2.

Экспериментально установлено, что стадия упаривания способствует увеличению степени

Таблица 1. Элементный анализ исходного сырья

Элемент	Ca	Ti	Mn	Fe	W
Содержание, %	3	0,9	8,8	16,2	42

Таблица 2. Элементный анализ ПВА

Элемент	Ca	Ti	Mn	Fe	W
Содержание в ПВА(с упариванием), %	0,079	0,027	0	0,034	78,64
Содержание в ПВА(без упаривания), %	0,11	0,027	0	0,042	77,44

очистки ПВА от кальция на 28,18%, от железа на 19,04% и не влияет на степень очистки от и титана, а марганец же был удален на стадиях обработки раствором аммиака до pH=8 и pH=12.

Список литературы

1. *Зеликман А.Н. Вольфрам.– М.: Металлургия, 1978.– 272с.*

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ «ХОЛОДНОГО ТИГЛЯ» ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Г.Е. Овсянникова, Д.Д. Владимирова, О.Э. Шубабко, Мин Хейн Тхет
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Вартанян

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, mariavartanyan@mail.ru

В результате эксплуатации АЭС образуются радиоактивные отходы (РАО) различного типа (высокоактивные (ВАО), низко- и средне активные (НСАО)). Для обеспечения экологической безопасности, а также для реализации концепции замкнутого топливного цикла необходима разработка максимально эффективных в экономическом и технологическом плане способов переработки и изоляции РАО. В данной работе представлен анализ технологии индуктивного плавления в холодном тигле (ИПХТ) как наиболее перспективной для иммобилизации всех типов радиоактивных отходов.

Индукционные тигельные печи имеют ряд достоинств, благодаря которым произошло активное внедрение технологий плавления в горячих (ИПГТ) и холодных (ИПХТ) тиглях индукционного нагрева во всём мире:

- высокая производительность;
- удобство и простота обслуживания печи и управления процессом плавления;
- интенсивная электродинамическая циркуляция расплавов, благодаря чему температура выровнена по объёму ванны;
- возможность создания в печи любой атмосферы (окислительной, восстановительной или нейтральной) при любом давлении газовой среды;
- высокий уровень чистоты процесса плавки.

Как следствие, технология ИПХТ нашла применение в различных отраслях промышленности, в том числе и в иммобилизации радиоактивных отходов. В настоящее время в большинстве стран отходы как низкой и средней степени активности, так и высокоактивные отходы преимущественно подвергают остекловыванию. Однако, если учитывать тот факт, что в стёклах скорость выщелачивания включённых в состав радионуклидов зависит от их тепловыделения, а из-за высокой температуры плавления происходит потеря летучих радионуклидов, предпочтительнее включать ВАО в керамические матрицы, а остекловывать только НСАО [1]. Рассмотрим полученные методом ИПХТ керамические и стекольные материалы для иммобилизации радиоактивных отходов. В качестве стекло-матриц используют натрий-алюмо-фосфатные, боросиликатные, базальто-подобные, фтор-фосфатные и ферросиликатные стёкла. Скорость выщелачивания включённых в их состав НСАО (содержащих ^{137}Cs, ^{134}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co) в воде при 20 °C составляет: для боросиликатных стекол – 10^{-5}–10^{-6} г/(м^2•сут); для базальтоподобных стёкол – 10^{-7}–10^{-8} г/(м^2•сут); для ферросиликатных стёкол – $6 \cdot 10^{-7}$ г/(м^2•сут); для натрий-силикатных стёкол – 10-6 г/(м^2•сут) [2]. Высокоактивные (U и Th) и долгоживущие актинидные отходы (Np, Pu, Am, Cm, Gd, La, Ce, Nd) предлагается включать в муратаитовую керамику. Состав матрицы для U и Th – $5Al_2O_3 + 10CaO + 55TiO_2 + 10MnO + 5Fe_2O_3 + 5ZrO_2 + 10XO_2$ (где X – U, Th). Образцы, полученные методом ИПХТ, преимущественно состоят из муратаита (политип 5С), наблюдается относительно малая пористость, крупных трещин нет [3, 4]. Оптимальное массовое содержание оксидов в матрице для РЗЭ-актинидной фракции (в %) составляет: 55–60 TiO_2, 8–10 MnO, 8–10 CaO, 4–5 Al_2O_3, 4–5 Fe_2O_3, 4–6 ZrO_2, 8–10 – оксиды актинидов, редкоземельных элементов и их смеси. Скорость выщелачивания ВАО из такого материала не превышает 10^{-3}–10^{-5} г/(м^2•сут) по Pu и 10^{-3}–10^{-4} г/(м^2•сут) по Am [5]. Представленные результаты являются приемли-

мыми.

К материалам и частям конструкции индукционной тигельной печи предъявляются высокие требования, что обеспечивает получение лучших результатов, но вместе с тем привносит некоторые трудности при внедрении технологии ИПХТ на промышленных предприятиях. Поэтому на сегодняшний день данная технология реализована и проработана в основном в лабораторном масштабе [5].

Список литературы

1. *Лаверов Н.П., Омельяненко Б.И., Стефановский С.В и др. // Геология рудных месторождений, 2013.– Т.55.– №2.– С.87–113.*
2. *Ершов Б.Г., Кузнецов Д.Г., Минаев А.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности, 2005.– №1.– С.13–22.*
3. *Стефановский С.В., Лапина М.И., Стефановская О.И. и др. // Физика и химия обработки материалов, 2007.– №5.– С.42249.*
4. *Стефановский С.В., Лапина М.И., Юдинцев С.В. и др. // Физика и химия обработки материалов, 2007.– №4.– С.68–77.*
5. *Омельяненко Б.И., Никонов Б.С., Юдинцев С.В. и др. // Радио-химия, 2011.– Т.53.– №3.– С.196–207.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ ФТОРИДА АММОНИЯ

А.В. Попов
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

Комплексная переработка минерального сырья – одна из самых актуальных областей исследования в химической технологии. Одним из передовых способов является фторaммонийный способ, который позволяет наиболее полно извлекать целевые и сопутствующие элементы из большинства руд. Разработаны технологии получения высокочистых оксидов вольфрама, циркония и кремния посредством вскрытия сырья фторидом аммония, гидродифторидом аммония, а также их смесью.

Титан находит обширное применение в лакокрасочной промышленности, космической, авиационной и судоходной отраслях [1]. Основным минералом титана, представляющим промышленный интерес, является ильменит $FeTiO_3$, которому всегда сопутствуют различные примеси редких и редкоземельных элементов (V, Mn, Mg и др).

Расплав фторида аммония является одним из наиболее активных фторирующих агентов [2]. Исходное сырье фторировали смесью фторида и гидродифторида аммония сплавлением при 210 °C. Реакции, описывающие процесс спекания:

$$4FeTiO_3 + 26NH_4HF_2 + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4(NH_4)_3TiF_7 + 4(NH_4)_3FeF_6 + 2NH_3 + 14H_2O \quad (1)$$

$$CaO + 2NH_4F \rightarrow CaF_2 + 2NH_3 + H_2O \quad (2)$$

$$Al_2O_3 + 12NH_4F \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 6NH_3 + 3H_2O \quad (3)$$

$$MgO + 2NH_4F \rightarrow MgF_2 + 2NH_3 + H_2O \quad (4)$$

$$SiO_2 + 6NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O \quad (5)$$

Очистка титана фторaммонийным способом происходит в несколько стадий. Сначала происходит отделение кремния путем сублимации его в виде $(NH_4)_2SiF_6$ при 200–300 °C [3], затем сублимируется $(NH_4)_2TiF_6$ при 600 °C. Однако, несмотря на то, что конечный выход по титану составляет 90 %, конечный продукт после сублимации имеет высокое содержание железа, что не позволяет его использовать по целевому назначению (например в лакокрасочной промышленности).

Предлагается очистка титана от примесей железа и других элементов на основе различной растворимости их комплексов в растворах фторида аммония (комплекс титана преимущественно переходит в раствор).

В рамках данной работы была изучена зависимость степени растворения фторидных комплексов титана и его примесей от концентрации

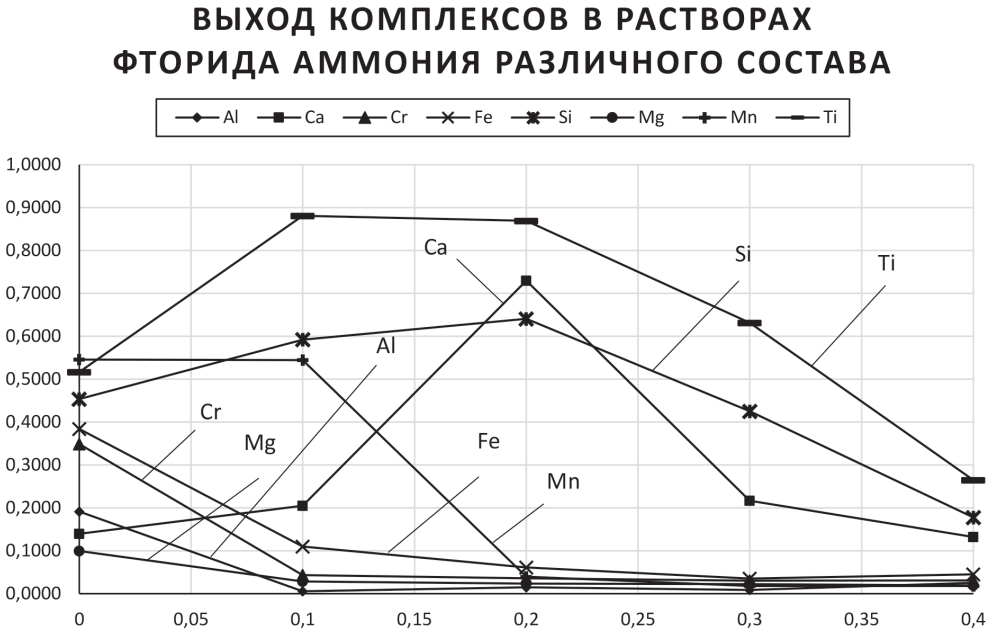


Рис. 1. *График зависимости выхода различных элементов от концентрации фторида аммония*

фторида аммония в растворе (рисунок 1).

По данным этого исследования предлагается для растворения смеси фторидных комплексов использовать не воду или насыщенные растворы, а растворы массовой концентрацией 20 % по фториду аммония, что позволит уменьшить содержание большинства примесей, кроме кальция, который содержится в сырье в незначительном количестве.

По итогам работы предлагаются следующие стадии переработки титанового сырья: продукт после фторирования и сублимации от кремния растворяется в 20 % растворе фторида аммония.

Список литературы

1. *Дьяченко А.Н. Фтороаммонийный метод получения диоксида титана / А.Н. Дьяченко // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ], 2006.– Т.309.– №3.– [С.99–102].*
2. *Карелин В.А. Фторидный метод переработки рутилового концентрата / В.А. Карелин, О.В. Каменева // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ], 2006.– Т.309.– №3.– [С.94–99].*
3. *Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония / А.С. Федин [и др.] // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ], 2013.– Т.323.– №3: Химия.– [С.23–27].*

ОКИСЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА БАРИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.А. Попова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЯТШ Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eap34@tpu.ru

Тиосульфат бария ($BaS_2O_3 \cdot H_2O$) применяется в производстве искусственного перламутра, придавая бесцветному лаку жемчужный оттенок. Также он предложен в качестве титранта в йодометрическом методе анализа, тиосульфат-ион обесцвечивает нейтральные или слабощелочные растворы йода, восстанавливая его до йодид-иона [1].

Пероксид водорода (H_2O_2) является сильным окислителем, то есть отдает свой лишний (по сравнению с более устойчивым соединением – водой) атом кислорода [2]. Практическое

применение H_2O_2 основано главным образом на его окислительных свойствах: пищевая, целлюлозно-бумажная, текстильная промышленности, ракетное топливо.

Продукты взаимодействия водных растворов $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ и H_2O_2 в литературе не описаны. Однако известно, что окисление тиосульфат-ионов перекисью в зависимости от pH раствора и присутствия катализатора может приводить к образованию как сульфат-иона, так и тетратионат-иона [3].

Поэтому представляет интерес выяснить, какие продукты окисления BaS_2O_3 пероксидом водорода образуются в водных растворах.

При смешивании водных растворов, содержащих эквивалентное количество $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, получали порошок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$, который промывали спиртом и сушили на воздухе.

К 100 мл водного раствора BaS_2O_3 с концентрацией $7{,}5\times10^{-3}$ моль/л медленно приливали 10 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и перемешивали образующуюся суспензию на магнитной мешалки в течение 20 мин.

Образующийся осадок отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывали водой, затем этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе. Процедуру получения осадка повторяли многократно до накопления количества, достаточного для проведения анализов.

Дифрактограмму осадка, полученного при окислении BaS_2O_3 пероксидом водорода в водных растворах, снимали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. На дифрактограмме присутствуют интенсивные линии, принадлежащие только $BaSO_4$ (PDF 01-072-1390).

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование полученного осадка на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Данный анализ показал, что в ИК-спектре присутствуют только полосы поглощений $BaSO_4$ при 1190 $см^{-1}$, 1120 $см^{-1}$, 1079 $см^{-1}$, 985 $см^{-1}$, 639 $см^{-1}$, 611 $см^{-1}$ и 540 $см^{-1}$.

Обработка н-гексаном продукта окисления растворов BaS_2O_3 пероксидом водорода, выделенного из раствора центрифугированием, показала, что в электронном спектре экстракта содержатся полосы поглощений, характерные для растворенной элементной серы (S). Анализ проводили на спектрофотометре Evolution 600.

Термический анализ, который проводили на анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 600 °C на воздухе со скоростью нагрева 10 K/мин, показал, что элементной S в продуктах окисления содержится не более 1%.

Органолептически было отмечено, что окисление растворов BaS_2O_3 сопровождается выделением сернистого газа (SO_2), что указывает на частичное окисление элементной S пероксидом водрода.

Таким образом, полученные результаты указывают, что при окислении BaS_2O_3 пероксидом водорода образуются $BaSO_4$, $BaSO_3$, S и SO_2. Их образование может осуществляться в результате следующих химических реакций:

$$BaS_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow BaSO_4 + S + H_2O \qquad (1)$$

$$S + 2H_2O_2 \rightarrow SO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Определение размера частиц, образующихся при добавлении к раствору BaS_2O_3 30%-ного раствора H_2O_2 проводили на анализаторе Delsa Max. Для этого исследуемый раствор сразу после смешения помещали в кювету и проводили анализ размера частиц. Анализ показал, что в растворе образуются частицы диаметром 90±5 нм, который не изменятся от времени хранения.

Список литературы

1. *Plimpton R.T., Chorley J.C. // J. Chem. Soc. Trans., 1895.– V.67.– P.314–315.*
2. *Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия.– М.: Академия, 2001.– 743с.*
3. *Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы.– М.: Наука, 1975.– 270с.*

РОЛЬ ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБИДА ТИТАНА

И.В. Распутин, В.А. Карелин, К.А. Кобелева
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

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

Карбид титана – материал, обладающий высокой температурой плавления, высокой твердостью, низким электросопротивлением, высокой теплопроводностью, стойкостью в агрессивных средах и к абразивному износу [1]. Этот материал применяется в конструкционных и высокотемпературных изделиях, которые эксплуатируются при больших механических и тепловых нагрузках. В последнее время карбид титана все чаще применяется в электронной промышленности. В связи с тем, что спеченный карбид титана все чаще используется для замены металлических изделий в различных устройствах, то процессы получения компактных изделий из порошка карбида титана становятся определяющими в технологии его синтеза. Выбор условий спекания зависит от гранулометрического состава, формы и состояния поверхности исходного порошка.

В настоящее время используется три основных промышленных способа синтеза TiC: твердофазная реакция между диоксидом титана и углеродом в вакууме; взаимодействие твердых гидрида титана и углерода; осаждение TiC из расплава. Основными недостатками всех указанных процессов являются многостадийность технологии, большой расход электроэнергии и получение материала довольно низкого качества (низкой степени чистоты) [1, 2].

Основное сырье для производства титана – минерал ильменит. Ильменитовые концентраты для отделения значительных количеств оксидов железа (до 45 %) подвергают восстановительной плавке, получая шлак, обогащенный оксидом титана. Далее шлак подвергают обработке фторирующим реагентом с целью выделения титана в виде летучего фторида в газовую фазу [3].

Фторидная технология обладает преимуществами на стадии фторирования природных титансодержащих концентратов и на всех последующих стадиях получения металлического титана, так как в технологии осуществлен рецикл двух реагентов – молекулярного фтора (в процессах фторирования и электролиза) и безводного фтороводорода. При фторидной технологии практически не образуются отходы, что обеспечивает благоприятную экологическую обстановку как на самом промышленном предприятии, так и в районах в непосредственной близости от него [4].

Разрабатываемый синтез карбида титана проводят в вакуумной электрической печи из исходных веществ – порошка титана и метана или пропан-бутановой смеси – в соотношении 1 : 1 при 1300–1600 °С по реакциям:

$$Ti_{(ТВ)} + CH_{4(Г)} \xrightarrow{1300–1600\,^{\circ}C} TiC_{(ТВ)} + 2H_{2(Г)} + Q,$$

$$3Ti_{(ТВ)} + C_3H_{8(Г)} + C_4H_{10(Г)} \xrightarrow{1300–1600\,^{\circ}C} 3TiC_{(ТВ)} + 4H_{2(Г)} + Q,$$

$$4Ti_{(ТВ)} + C_4H_{10(Г)} \xrightarrow{1300–1600\,^{\circ}C} 4TiC_{(ТВ)} + 5H_{2(Г)} + Q.$$

Для синтеза используют тонкий фракционированный порошок титана двух фракций, каждая из которых имеет средний диаметр частиц не более $d^{ср}_{95} \leq 1{,}0$ мкм и $d^{ср}_{95} \leq 5{,}0$ мкм соответственно, массой по 200 г.

В процессе получения спеченных изделий большое значение имеет форма компонентов, в которой они участвуют в синтезе. Например, при спекании частиц, имеющих больший диаметр, за счет имеющихся пустот происходит значительное не контролируемое уменьшение размеров и формы получаемого изделия, что в дальнейшем сказывается на его характеристиках. Поэтому, для изучения возможности использования предварительно подготовленных порошков различных форм и размеров, методами дифракционной электронной микроскопии, XRD-анализа и BET-анализа проведены исследования морфологии, гранулометрического состава, удельной поверхности и фазового состава порошка титана.

Эти методы позволяют с высокой надежностью и полнотой прогнозировать свойства конечного продукта при проведении процесса спекания.

Сочетание фторидной технологии получения металлического титана и разрабатываемого синтеза карбида титана влияет на качество конечного продукта, так как исходный порошок титана будет обладать свойствами, отличными от исходных соединений, которые применяются в известных способах производства карбида титана.

Список литературы

1. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение.– М.: Металлургия, 1987.– 216с.*
2. *Лучинский Г.П. Химия титана.– М.: Химия, 1971.– 472с.*
3. *Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов.– Томск: НТЛ, 2004.– 221с.*
4. *Карелин В.А., Дубровин А.В., Ворошилов Ф.А. Перспективные технологии получения титана: учебное пособие.– Томск: ТПУ, 2013.– 111с.*

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

И.С. Селянин, Б.Б. Нурмухамбетов, М.И. Тычкина

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

Вольфрам обладает высокой температурой плавления, а также высокими показатели твердости, прочности, жаростойкости и стойкости к химическим воздействиям и коррозии. С помощью этого металла изготавливают нити накаливания, рентгеновские трубки, нагреватели, экраны вакуумных печей, предназначающихся для использования в высокотемпературном режиме. Сталь, легированная вольфрамом, имеет высокие прочностные качества. Исходным веществом для получения оксидов и металлического вольфрама является паравольфрамат аммония (ПВА) [1].

Существует множество способов по получению паравольфрамата аммония. В данной работе была осуществлена фтораммонийная технология переработки вольфтамотового концентрата АО «Закаменск». Данный способ включает следующие стадии: фторирование вольфрамсодержащего сырья гидродифторидом аммония, выщелачивание профторированного продукта водой, упаривания, аммонийное осаждение и растворение вольфрамового продукта, с последующей кристаллизацией ПВА [2].

Перед началом эксперимента был определен действительный элементный и фазовый состав концентрата.

Концентрат фторировался с помощью гидродифторидом аммония по отношению к массе 1 : 1,5 при температуре 210 °С. Процесс разложения вольфрамитового концентра протекает по следующим реакциям:

$$MnWO_4 + 4NH_4HF_2 = (NH_4)_3WO_2F_5 + NH_4MnF_3 + 2H_2O; \quad (1)$$

$$FeWO_4 + 4NH_4HF_2 = (NH_4)_3WO_2F_5 + NH_4FeF_3 + 2H_2O; \quad (2)$$

$$2CaWO_4 + 7NH_4HF_2 = (NH_4)_3WO_2F_5 + 2CaF_2 + 4H_2O + NH_3; \quad (3)$$

$$Fe_3O_4 + 7NH_4HF_2 = (NH_4)_2FeF_4 + 2(NH_4)_2FeF_5 + 4H_2O + NH_3; \quad (4)$$

$$TiO_2 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_2TiF_6 + 2H_2O + NH_3; \quad (5)$$

$$SiO_2 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + NH_3; \quad (6)$$

$$ZrSiO_2 + 6NH_4HF_2 = (NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2ZrF_6 + 4H_2O + 2NH_3; \quad (7)$$

$$Al_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3AlF_6 + 3H_2O; \quad (8)$$

$$PbO + 2NH_4HF_2 = (NH_4)_2PbF_4 + H_2O; \quad (9)$$

$$FeS_2 + 12NH_4HF_2 + 15O = 4(NH_4)_3FeF_6 + 8SO_3 + 6H_2O. \quad (10)$$

Фторированный продукт подвергается водному выщелачиванию по отношению к массе 1 : 2, далее раствор фильтруют. При этой стадии отделяется большая часть примесей: NH_4MnF_3; NH_4FeF_3; CaF_2; $(NH_4)_2FeF_5$; $(NH_4)_2TiF_6$; $(NH_4)_2SiF_6$; $(NH_4)_2ZrF_6$.

Далее производится упаривание раствора до 25 % от общего объема, для полного выделения трифторферрата аммония NH_4FeF_3. После этого раствор фильтруют.

Таблица 1. Элементный состав концентра концентрата АО «Закаменск»

Элемент	Al	Ca	Fe	Mn	Si
Содержание, %	0,3	3	16,2	8,8	0,9
Элемент	Ti	W	Zr	Pb	S
Содержание, %	0,9	42	0,06	1,3	1,2

Таблица 2. Фазовый состав концентрата АО «Закаменск»

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
$MnWO_4$	48,3	$ZrSiO_4$	0,1
$CaWO_4$	5,4	SiO_2	1,9
CaF_2	4,4	TiO_2	1,5
$FeWO_4$	15,3	Al_2O_3	0,6
FeS_2	1,8	PbO	1,6
Fe_3O_4	17,3		

Затем проводится аммонийное осаждение раствора до pH=8. Осадок выделяется в виде диоксопентафторовольфрамата аммония $(NH_4)_3WO_2F_5$. Раствор фильтруется.

Полученный осадок растворяют водным аммиаком до pH=12. В результате получается поливольфромат аммония $(NH_4)_2WO_{4(р-р)}$. С последующей фильтрации.

$$2(NH_4)_3WO_2F_5+3NH_4OH= \\ =2(NH_4)_2WO_{4(р-р)}+5NH_4HF_2+H_2O \quad (11)$$

Очищенный от примесей раствор подвергается упариванию и последующей кристаллизацией до целевого продукта – ПВА.

В данной работе была осуществлена фтораммонийная технология переработки вольфрамсодержащего сырья. По результатам эксперимента из 70 г сырья, содержащего 30 г вольфрама, было получено 5,6 г вольфрама, что составило 18,6% от общего содержания вольфрама.

Список литературы

1. *Зеликман А.Н. Вольфрам / А.Н. Зеликман, Л.С. Никитина.– Москва, 1978.– 32с.*
2. *Зеликман А.Н. Цветные металлы / А.Н. Зеликман, С.С. Лосева, Н.Я. Цейтина.– Москва, 1967.– 44с.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФТОРАММОНИЙНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

А.А. Смороков, С.О. Закроев

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wolfraum@yandex.ru

Диоксид титана является самым востребованным соединением титана на мировом рынке. Ориентировочно 95% титана потребляется в форме диоксида – в качестве белого пигмента, необходимого при производстве лакокрасочной продукции, бумаги, пластика и т.д. К титансодержащим минералам, имеющим важное экономическое значение, относят ильменит, лейкоксен, рутил [1]. Важное значение имеют титановые шлаки металлургических производств.

Нынешние технологии получения диоксида титана, нашедшие промышленное применение, имеют существенные недостатки. Например, реализация сернокислотной технологии сопровождается образованием большого количества отходов, в частности гидролизной серной кислоты, регенерация которой экономически нецелесообразная. Хлорная схема используется для определенного вида сырья. Процесс разложения титансодержащего сырья происходит при высоких температурах, что влечет за собой высокие затраты на электроэнергию.

Альтернативным способом переработки титансодержащего сырья с получением диоксида титана является реализация технологии с использованием фторида аммония. Данный метод позволяет проводить разложение титансодержащего сырья при невысоких температурах (около 200 °C) с последующим получением пигментного диоксида титана и диоксида кремния. Наряду с этим, технология позволяет осуществить регенерацию фторида аммония в качестве исходного реагента.

В качестве примера разложения титансодержащего сырья был использован титановый шлак металлургического производства.

Основными макрокомпонентами, на извлечение которых направлен процесс разложения титанового шлака, являются титан и кремний.

В процессе разложения протекают следую-

Таблица 1. Состав титаномагнетитового шлака

Состав	FeO	TiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	SiO_2
Содержание, %	3,1	66,7	5,7	6,1	5,8	1,2	11,4

щие реакции [2]:

$$TiO_2 + 6NH_4F \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O;$$

$$SiO_2 + 6NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O;$$

$$4FeO + 24NH_4F + O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4(NH_4)_3FeF_6 + 12NH_3 + 6H_2O;$$

$$CaO + 2NH_4F \rightarrow CaF_2 + 2NH_3 + H_2O;$$

$$Al_2O_3 + 12NH_4F \rightarrow 2(NH_4)_3AlF_6 + 6NH_3 + 3H_2O;$$

$$MgO + 2NH_4F \rightarrow MgF_2 + 2NH_3 + H_2O;$$

$$MnO + 4NH_4F \rightarrow (NH_4)_2MnF_4 + 2NH_3 + H_2O;$$

Определение оптимальных параметров разложения титансодержащего сырья проводилось в барабанной вращающейся печи с мелящими телами в зависимости от температуры процесса и времени пребывания материала в аппарате. Основным критерием в оценке оптимальности параметров процесса являлась наибольшая степень реагирования по целевым макрокомпонентам сырья – титана и кремния.

Согласно результатам исследования установлено, что наибольшая степень реагирования для данных элементов достигается при температуре 210 °C. Время пребывания материала в печи – 2 часа. Степень реагирования для титана составила 94 %, для кремния – 99 %.

При более низких температурах степень реагирования ниже из-за кинетики химической реакции. При более высоких температурах степень реагирования снижается ввиду начала интенсивного разложения фторирующего реагента на газовые составляющие (аммиак и фтороводород). С учетом особенностей конструкции аппарата, а именно противоточный отвод образующихся газов, использование температур больше 210 °C для разложения исходного сырья нецелесообразно.

В дальнейшем разделение титана и кремния осуществляется путем возгонки гексафторосиликата аммония при 350 °C. Гексафторосиликат может выступать в качестве побочного продукта, а также служить исходным продуктом для получения диоксида кремния. Несублимированный титансодержащий твердый остаток в дальнейшем направляется на гидрометаллургическую переработку с получением диоксида титана.

Список литературы

1. *Commodity Statistics and Information https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2018-titan.pdf.*
2. *Андреев А.А. Дисс. «Разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида титана из ильменита», канд. тех. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2008.– 152с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

М.И. Тычкина, А.С. Зайцева, С.К. Дурбаева
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЯТШ Н.Б. Егоров

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

Элементы платиновой группы представляют собой комплексное сырье, в котором помимо платины, находятся и извлекаются другие полезные и широко используемые компоненты, такие как палладий, рутений, родий, иридий и осмий. В настоящее время данные металлы находят широкое применение в новейших технологиях, этому способствует, прежде всего, их особые физико-химические свойства. Металлы платиновой группы отличатся от других элементов пластичностью, термической устойчивость, высокой плотность, а также большой устойчивостью к химическим воздействиям [1]. Высокий спрос на данные металлы проявляется в химической, автомобильной промышленности, а также в медицине, электронике, электротехнике и в

ювелирном деле. Для поддержания высоких позиций на мировом рынке металлов платиновой группы необходимым и принципиально важным направлением развития является вовлечение в более детальную переработку платиносодержащих шламов, так как с каждым годом растут отходы от извлечения платиноидов из руд, переработка которых не осуществляется в данный момент.

Существуют различные способы и экспериментальные данные по вскрытию платиносодержащих шламов, которые содержат от десятых до нескольких десятков процентов полезных компонентов. Основные используемые методы, такие как метод сульфатизации, двойной сульфатизации, метод сульфатизирующего обжига и электролитического растворения вторичных анодов используют методику селективного растворения цветных металлов, которые содержаться в шламах. Металлы платиновой группы при этом остаются в нерастворимом осадке, который в дальнейшем направляют на аффинаж, а получившиеся растворы сульфатов цветных металлов направляют в основное производство [2].

Для улучшения растворения цветных металлов шламы проходят предварительную пирометаллургическую подготовку: обжиг, спекание, восстановительную плавку и т.д. Но при использовании данных методов не происходит полного вскрытия платиносодержащих элементов и расходуется большое количество электроэнергии и химических реагентов.

Для усовершенствования процесса вскрытия платиносодержащего сырья в настоящей работе было исследовано его взаимодействие с хлоридом аммония (NH_4Cl).

NH_4Cl является нетоксичным, удобным и безопасным реагентом при хранении. При относительно низких температурах NH_4Cl химически активен и позволяет осуществить процесс хлорирования во всем объеме реакционной массы, а его избыток может быть легко регенерирован и повторно использован.

В исследованиях использовали сырье, содержащее 14% платины и 42% палладия. Для определения дисперсного и элементного состава сырья его анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL 6000 совмещенном с рентгено-флуоресцентным анализом. Анализ показал, что благородные металлы находятся в основном в виде мелкодисперсных конгломератов, что должно способствовать лучшему взаимодействию платиносодержащего сырья с NH_4Cl.

Предварительно было изучено взаимодействие сырья с NH4Cl при нагревании. Для исследования взаимодействия использовали анализатор SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 400 °C на воздухе со скоростью нагрева 10 K/мин.

При нагревании платиносодержащего сырья с NH_4Cl на кривых ДТА имеются три эндотермических эффекта. Вне зависимости от соотношения компонентов всегда присутствует обратимый эффект полиморфного превращения NH_4Cl, второй эндоэффект является результатом реакции хлорирования, а третий эндоэффект результатом разложения комплексных соединений с образованием безводных платины и палладия.

После стадии хлорирования и отгонки избыточного NH_4Cl полученный спек растворяли в воде и определяли в растворе содержание платины и палладия. Количественный анализ осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICAP 6300 Duo. Результаты количественного анализа свидетельствуют, что степень вскрытия платиносодержащего сырья при взаимодействии с NH_4Cl составляет не менее 98,7%.

Список литературы

1. *Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины.– М.: Мир, 1978.– 366с.*
2. *Борбат В.Ф. Металлургия платиновых металлов.– М.: Металлургия, 1977.– 165с.*

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОГФУ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА FLiNaK

С.А. Тюрпеко, М.А. Шипейкина, С. Сейтказы, Е.Ю. Коновалова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

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

Введение

В ядерной отрасли на стадии разделения изотопов скапливается большое количество отходов в виде обедненного гексафторида урана (ОГФУ), который хранится в соответствующих контейнерах. ОГФУ является важным сырьевым ресурсом, как дополнительный источник урана и фтора. В настоящее время существует несколько способов переработки ОГФУ, но также разрабатываются новые более эффективные технологии переработки. Целью данного тезиса является представление одного из разрабатываемых методов переработки ОГФУ.

Экспериментальная часть

Данная разрабатываемая методика заключается в проведении двух этапов. Первый этап – приготовление электролита. Расплав FLiNaK при температуре 750 °C в инертной атмосфере аргона предварительно насыщается гексафторидом урана, в результате в расплаве шестивалентный уран переходит в четырёхвалентный, образуя двойные соли с составляющими расплава и выделяется элементарный фтор. С расплавом FLiNaK прореагировало 81,41 %масс. ОГФУ при медленной подачи газа.

Второй этап заключается в проведении импульсного электролиза полученного электролита в инертной атмосфере аргона для выделения металлического урана. Изначально значения плотностей тока для электролиза были взяты из статьи M. Straka, F. Lis'y и L. Szatmary. Данные плотности тока были пересчитаны на площадь электрода (S = 2 см^2), используемого при электролизе и составили: i_1 = 0,1 А/см^2 (τ_1 = 0,05 с); i_2 = 0,02 А/см^2 (τ_2 = 20 с); i_3 = 0,01 А/см^2 (τ_3 = 1 с); i_4 = 0 А/см^2 (τ_4 = 1 с) [1]. В качестве электродов были использованы: катод – вольфрам и анод – стеклоуглерод; оба материала не растворяются в расплаве и выдерживают высокую температуру. При начальных значениях плотности тока на катоде осаждался осадок малой массы, поэтому проводили двух-, трех- и десятикратное увеличение тока (таблица 1) при постоянном времени каждого импульса.

Согласно данным из таблицы при увеличении плотности тока масса катодного осадка увеличивалась, но при десятикратном увеличении плотности тока осадок упал в электролит под собственным весом. Содержание урана в электролите массой 84 кг составляла 2,21 %масс.

Исследовали влияние изменения времени основного импульса i_2 на содержание урана в осадке (таблица 2) при плотностях тока i_1 = 1,6 А/см^2, i_2 = 0,5 А/см^2, i_3 = 0,3 А/см^2, i_4 = 0 А/см^2 и площади катода S = 1,5 см^2.

Следовательно, чем дольше протекает второй импульс, тем выше содержание урана в электролите. При таких высоких плотностях тока большая часть катодного осадка падала в электролит, и на электроде удерживалась практически одинаковая масса. Содержание урана в электролите составляла 6 %масс.

Заключение

К преимущества данного метода можно отнести выделение элементарного фтора на аноде и при барботаже расплава FLiNaK, который можно продать потребителю. К недостаткам: катодный осадок содержит металлический уран и примеси, поэтому его необходимо обрабатывать,

Таблица 1. Экспериментальные данные

i, А/см^2		Масса катодного осадка М, г	Содержание урана, %масс.
i_2	0,02	0,4	1,61
i_2	0,04	0,482	1,54
i_2	0,07	1,394	1,39
i_2	0,2	5,45	1,61

Таблица 2. Экспериментальные данные

τ, с		Масса катодного осадка М, г	Содержание урана, %масс.
τ_2	20 с	0,51	14,77
τ_2	10 с	0,51	8,95
τ_2	30 с	0,48	18,26

и данная стадия пока разрабатывается, также получается осадок с низким содержанием урана, данный недостаток пытаемся устранить варьированием величин: плотности тока и временем импульса.

Список литературы

1. *M. Straka. Electrodeposition of Uranium by Pulse Electrolysis in Molten Fluoride Salts / M. Straka, F. Lis'y and L. Szatmary // Molten Salts Chemistry and Technology, 2014.– Vol.1.– №6, 8.– P.467–475.*

ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Д.В. Харламова, Н.К. Иванова
Научный руководитель – к.х.н., доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева О.В. Жилина
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, dariya411@yandex.ru

В последние годы количество публикаций, посвященных оксидам церия и материалам на их основе, непрерывно увеличивается. Это обусловлено широким спектром возможного использования оксидов церия в составе различных композиций. Ввиду своих особых свойств нанодисперсный диоксид церия активно применяется в катализе, в составе защитных покрытий, а также для медицинских и косметических целей [1]. Для использования материалов на основе гидрозолей диоксида церия необходимо точно знать как будут изменяться свойства системы в присутствии различных добавок. В связи с этим целью работы было изучение процесса коагуляции гидрозоля в присутствии электролитов.

Первым этапом синтеза гидрозолей диоксида церия являлся гидролиз нитрата церия (III) в растворе аммиака при интенсивном перемешивании. Образующуюся твердую фазу промывали дистиллированной водой с помощью центрифуги, контролируя электропроводность промывных вод. Далее полученный осадок пептизировали водным раствором аммиака и обрабатывали ультразвуком в течение 7 минут.

В результате был получен агрегативно устойчивый опалесцирующий гидрозоль CeO_2 со значением pH дисперсионной среды 10,2 и массовой концентрацией 0,40 % мас. в пересчете на CeO_2. При этом содержание ионов церия Ce^{3+} (в дисперсионной среде) составило 3,8 % от общего содержания церия в системе.

Электрокинетический потенциал частиц

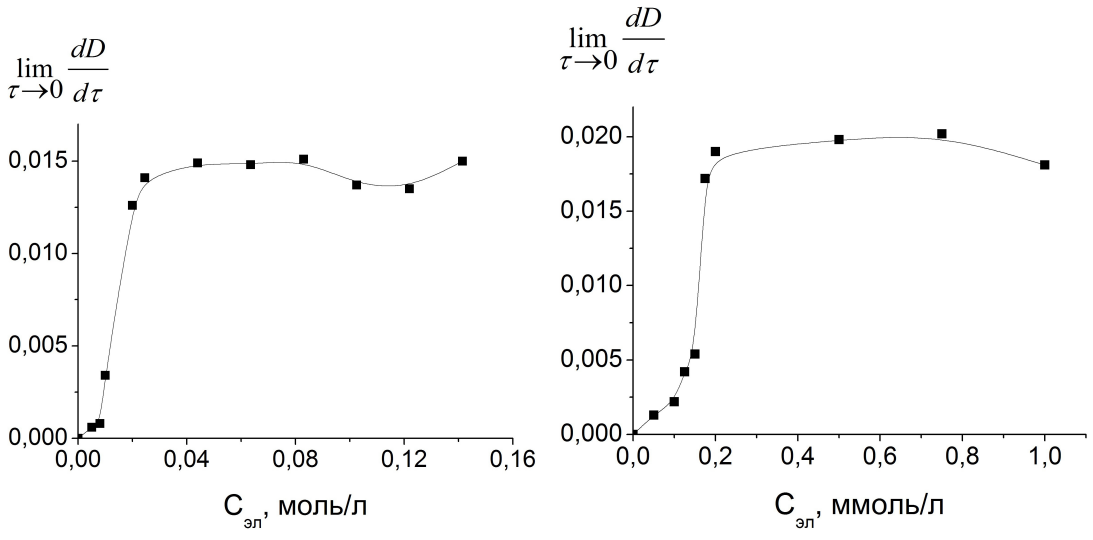


Рис. 1. *Зависимость* $\lim_{\tau \to 0} \frac{dD}{d\tau}$ *от концентрации нитрата натрия (слева) и нитрата бария (справа) в гидрозоле* CeO_2

гидрозоля, измеренный на Photocor Compact-Z, составил –23 мВ. Формирование отрицательного заряда на частицах гидрозоля происходит за счет адсорбции гидроксильных групп OH^-.

Поскольку из электрофоретических данных следует, что частицы диоксида церия заряжены отрицательно, то их агрегацию должны вызывать катионы.

Учитывая это, была исследована агрегативная устойчивость синтезированных гидрозолей диоксида церия в присутствии добавок нитрата натрия и нитрата бария, т.е. электролитов, диссоциирующих с образованием однозарядных или двухзарядных катионов.

Зависимости оптической плотности от времени, полученные при различных концентрациях электролитов $c_{эл}$ позволяют определить критические значения $c_{кр}$, при которых в золях происходит агрегация частиц. Для нахождения $c_{кр}$, использовали начальные участки кинетических кривых изменения оптической плотности золей, когда еще можно пренебречь ростом размеров агрегатов. Значение порога быстрой коагуляции скр определяли по графической зависимости $\lim_{\tau\to 0}\frac{dD}{d\tau} = f(c_{эл})$, когда $\lim_{\tau\to 0}\frac{dD}{d\tau} = const$. Данные зависимости представлены на рисунке 1.

Из рис. 1 видно, что для однозарядного катиона Na^+ значение порога быстрой коагуляции $c_{кр}$ составляет порядка 24,5 ммоль/л. Порог быстрой коагуляции катионом Ba^{2+} для гидрозоля диоксида церия составляет 0,2 ммоль/л, что почти в тысячу раз меньше. Очевидно, что ионы Ba^{2+} оказывают более сильное коагулирующее действие на исследуемую систему, чем ионы Na^+. Таким образом, полученные результаты указывают на то что, синтезированные гидрозоли диоксида церия весьма чувствительны даже к незначительным примесям электролитов.

Список литературы

1. *Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я., Козик В.В., Иванов В.К. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия.– Томск: Издательский Дом ТГУ, 2016.– 476с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МОНАЦИТА

Т.В. Чернова, Е.А. Попова
Научный руководитель – к.х.н., доцент ИЯТШ Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanyachernova23@gmail.com

Одним из важнейших источников получения редкоземельных металлов может служить монацитовый концентрат, представляющий собой смесь ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) и тория, отвечающий формуле $(Ce, La, Nd \ldots, Th)PO_4$.

Процентный состав монацита может быть представлен следующими значениями: от 3,5 до 10 % оксида тория (ThO_2), от 0,1 до 0,4 % оксида урана (U_3O_8), от 55 до 74 % оксидов РЗЭ. Следовательно, исходный концентрат выступает радиоактивным минералом, содержащим альфа-излучатели (Th-232, U-235, U-238) и продукты их распада (Th-228, Ra-224, 226, Bi-212, Rn-222, Ro-212 и др.,), некоторые из которых обладают гамма-активностью (Ac-228, Bi-212, 214, Tl-208, Pb-212) [1].

Целью данной работы является исследование поведения радионуклидов при переработке монацитового концентрата щелочным методом вскрытия.

В ходе проведения эксперимента 5 навесок монацитового концентрата, массой 30 г, смешивались с 45 % раствором NaOH, в соотношении 1 : 3. Далее рабочая смесь выдерживалась в печи при температуре 90 °C и после удаления воды выдерживалась при 300 °C в течение 6 часов. После охлаждения гидроксидный спек промывали дистиллированной водой до полного исчезновения следов щелочного раствора, которые контролировали с помощью лакмусовой бумаги. При этом Na_3PO_4 растворялся, образуя с избытком NaOH фосфатно-щелочной раствор.

Твердый остаток, который представлял гидроксидный кек, содержащий РЗЭ и радиоактивные элементы, а также продукты распада,

Таблица 1. Результаты измерения радиоактивности исходного монацитового концентрата и фосфатно-щелочного раствора

№	Удельная активность радионуклида	Результат измерения (исходный монацит), Бк/кг	Результат измерения (фильтрат), Бк/кг	Предельное значение (исходный монацит), Бк/кг	Предельное значение (фильтрат), Бк/кг
1	^{226}Ra	23827,6	<0,5	24691,2	–
2	^{232}Th	133553,8	3,7	138394,4	3,9
3	^{235}U	1737,1	3,7	1800,9	3,76
4	^{40}K	10122,2	11,0	10493,6	11,2

сушили при комнатной температуре. Таким образом, в ходе исследований радионуклидому анализу подвергали: исходный монацитовый концентрат; гидроксидный кек и фосфатно-щелочные растворы.

Измерение радиоактивности всех промежуточных продуктов производилось на полупроводниковом гамма-спектрометре Canberra с германиевым детектором и при помощи сцинтилляционного бета-спектрометра МКГБ01.

Гидроксидный кек обладает высокой гамма- и альфа-активностью. Предельные значения активности радионуклидов ^{226}Ra – 24691,2 > 10000 Бк/кг, ^{232}Th – 138394,4 > 1000 Бк/кг, ^{235}U – 1800,9 < 10000 Бк/кг, ^{40}K – 10493,6 < 100000 Бк/кг. Согласно СанПин 2.6.1.2523-09 (НРБ-99/2010), в объекте измерений превышение содержания ^{226}Ra и ^{232}Th относительно значений минимально значимых удельных активностей радионуклидов в помещении (на рабочем месте).

Фосфатно-щелочной раствор после стадии водного выщелачивания содержит в своём составе незначительные количества Th^{233}, U^{235}, K^{40}. Предельные значения активности радионуклидов ^{232}Th – 3,9 ≤ 49 Бк/кг, ^{235}U – 3,76 ≤ 290 Бк/кг, ^{40}K – 11,2 ≤ 2200 Бк/кг. Согласно СанПин 2.6.1.2523-09 (НРБ-99/2010), объект измерений не может быть отнесён к жидким радиоактивным отходам.

Основываясь на данных исследования, можно сделать вывод о том, что щелочной метод вскрытия монацитового концентрата является эффективным способом очистки фосфатно-щелочных растворов от радиоактивных примесей. Следовательно, фосфатно-щелочные растворы, полученные по данной технологии, безопасны и пригодны для производства фосфатных удобрений.

Список литературы

1. *Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. Торий в ядерно-топливном цикле.– М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006.– 360с.*

Секция 6 Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕЛОЧИ В УСЛОВИЯХ ОРЕНБУРГСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

А.Ю. Баранов
Научный руководитель – к.т.н. О.А. Тамошина

Филиал РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина в г. Оренбурге
460047, Россия, г. Оренбург, ул. Юных Ленинцев 20, oren.gubkin.ru

В процессе очистки пропан-бутановой фракции от сернистых соединений на установке У-335 и при выделении смеси природных меркаптанов из нестабильного конденсата на установке У-30 Оренбургского газоперерабатывающего завода образуются щелочные стоки, содержащие соединения серы [1]. В настоящее время они в количестве до нескольких тысяч тонн в год закачиваются в подземные горизонты.

В ходе проведенных исследований предлагается процесс, заключающийся в осуществлении ряда последовательных химических реакций, направленных на полное выделение меркаптанов из отработанного щелочного раствора с последующей их утилизацией, восстановление сульфида натрия, возвращение гидроксида натрия в рабочий цикл, а также удаление карбоната натрия. В статье более подробно рассмотрены параметры первой стадии регенерации щелочи – гидролиза меркаптидов.

Насыщенный меркаптидами щелочной раствор подвергается гидролизу при кипячении согласно уравнению реакции:

$$RSNa + H_2O = RSH + NaOH, \qquad (1)$$

где R – углеводородный радикал.

При этом меркаптаны отдуваются из щелочного раствора вместе с образующимися водяными парами, которые конденсируются при охлаждении парогазовой смеси. Вследствие плохой растворимости меркаптаны легко отделяются.

В таблице 1 приведены найденные константы скорости реакции гидролиза меркаптидов при температуре 90 °С в растворе с массовой долей гидроксида натрия, равной 20 %.

Из данных таблицы 1 видно, что константа скорости реакции гидролиза принимает наименьшее значение для метилмеркаптида натрия, значение константы заметно увеличивается с увеличением молекулярной массы и уменьшением кислотности меркаптидов, а также при переходе от первичных к вторичным и далее к третичным меркаптидам, данный вывод согласуется также и с кислотными свойствами меркаптидов. Для энергии активации наблюдается аналогичная зависимость – наибольшее значение отмечается в реакции гидролиза метилмеркаптида натрия, наименьшее – для трет-бутилмеркаптида натрия. Из полученных данных следует, что при термической регенерации щелочи, содержащей смесь меркаптидов, скорость процесса гидродиза в целом будет зависеть от скорости лимитирующей стадии – гидролиза метилмеркаптидов.

На примере метилмеркаптидов было установлено, что скорость гидролиза меркаптидов увеличивается со снижением концентрации гидроксида натрия. Так, при изменении концентрации гидроксида натрия в растворе от 20 до 5 % константа скорости реакции гидролиза увеличивается в 7,75 раз (от 0,0387 до 0,3000 мин$^{-1}$).

Таким образом, на первом этапе проведенного исследования определено, что скоростьлимитирующей стадией процесса гидролиза меркаптидов является гидролиз метилмеркаптидов и для увеличения скорости гидролиза необходимы высокая температура, низкая концентрация гидроксида натрия и интенсивный отдув меркаптанов из растворов. Температура реакции

Таблица 1. Значение констант скорости и энергии активации реакции гидролиза различных меркаптидов натрия

Меркаптид натрия	Константа скорости (К), мин$^{-1}$	Энергия активации ($E_{акт}$), кДж/моль
Метилмеркаптид натрия (CH_3SNa)	0,039	97,0
Этилмеркаптид натрия (C_2H_5SNa)	0,104	95,7
н-Пропилмеркаптид натрия (C_3H_7SNa)	0,355	82,8
изо-Пропилмеркаптид натрия (C_3H_7SNa)	0,532	74,8
н-Бутилмеркаптид натрия (C_4H_9SNa)	0,643	76,5
втор-Бутилмеркаптид натрия (C_4H_9SNa)	1,751	74,8
трет-Бутилмеркаптид натрия (C_4H_9SNa)	3,717	56,8

гидролиза лимитируется температурой кипения раствора при заданном давлении. Для повышения скорости регенерации следует проводить отдув меркаптанов острым паром. Также определены дальнейшие направления полной регенерации щелочи – восстановление сульфида натрия и удаление карбоната натрия.

Список литературы

1. *Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа газового конденсата.– Оренбург: ИПК «Газпромпечать», 2002.– 432с.*
2. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.– М.: Высшая школа, 2001.– 489с.*

ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Н. Бияш, Г.С. Айткалиева, С.Р. Масакбаева
Научный руководитель – к.х.н., ассоц. профессор М.А. Елубай

Павлодарский государственнный унивеситет имени С. Торайгырова
140008, Россия, г. Павлодар, ул. Ломова 64, pgu@psu.kz

Долгосрочной тенденцией и наиболее перспективным направлением развития мировой нефтепереработки является доведение глубины переработки сырья до 98–100%. Эта задача может быть выполнена только путём вовлечения в переработку тяжёлых нефтяных остатков, характеризующиеся повышенной плотностью и вязкостью, обусловленными высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений.

На днищах резервуаров с течением времени при длительной эксплуатации накапливается трудно удаляемый осадок, который при повышенном температурном фоне формируется в плотные вязкие массы или твердые образования, которые составляют 2–5% шламовых донных отложений и 1% осадка на стенках резервуара, сокращающие полезную емкость и затрудняющие их эксплуатацию, вместе с тем приводящие к снижению технико-экономических показателей работы нефтяных резервуаров и транспортной системы в целом.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей является разработка эффективных способов утилизации нефтесодержащих отходов, снижающих концентрацию вредных веществ в окружающей среде за счет рационального использования нефтесодержащих отходов в качестве вторичного сырья, превращения вредных для окружающей среды отходов в ценные углеводородные компоненты, позволит сократить экономические издержки при эксплуатации РВС, минимизировать наносимый вред окружающей среде.

Цель работы – разработка эффективных методов переработки твердых донных отложений месторождений Республики Казахстан.

В качестве объекта исследований служили асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) месторождений Каражанбас и Узень, физико-химический состав отложений представлен в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химический состав АСПО

Образец	Содержание, %					Тип отложений
	мех. примеси	асфальтены	парафины	смолы	вода	
м. Узень	42,24	13,15	29,51	15,10	–	П
м. Каражанбас	37,21	23,26	13,88	25,65	–	А

Для определения в АСПО и нефти наличия металлов и их количественного состава проведен рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре марки Epsilon 3. По результатам X-ray анализа в составе тяжелых нефтяных остатков отмечается высокое содержание металлов: Ca, K, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Fe, Cr, Ti, предположительно [1] данные металлы входят в состав металлокомплексных соединений АСПО. Отмечается ванадий и никеля, которые могут входить в состав порфириновых комплексов, содержащихся в асфальтосмолистых компонентах отложений.

Содержание металлов в АСПО месторождения Узень и Каражанбас составляет от 3,437% до 3,814% соответственно, из которых от 1,71 до 2,072% приходятся на долю металлов ванадия и никеля, что безусловно позволяет рассматривать нефтяные отложения как сырьевой источник данных металлов.

Выявлено, что одним из экологически безопасных и экономически рентабельных методов переработки твердых углеводородных скоплений месторождений Каражанбас и Узень является деметаллизация АСПО.

Список литературы

1. *Айткалиева Г.С., Аскарова Ш.А., Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Карабалин У.С. // Нефтяное хозяйство, 2014.– №8.– С.64–66.*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛАУКОНИТА И ГРАВИЯ В ОТНОШЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Г.Д. Вачадзе, И.В. Мартемьянова, Т.И. Солодкова
Научный руководитель – к.х.н. Е.В. Плотников

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

Чистая питьевая вода является неотъемлемой частью жизни каждого человека. Важнейшим санитарно-гигиеническим параметром, который проходит строгий контроль, является наличие в воде микробиологических загрязнителей. Поэтому создание и изучение свойств эффективных сорбционных материалов для удаления из воды микробиологических примесей является актуальной темой исследований [1, 2].

В данной работе в качестве основы фильтровального материала был выбран глауконит добываемый в Томской области. Целью исследования была сравнительная оценка сорбционной эффективности разных фракций глауконита и гравия для очистки водных сред от бактерий. В качестве тестовой бактериологической культуры использовали *E.coli*, как основной показатель для оценки качества воды, а также сравнили пропускную способность исследуемых сорбентов. Извлечение микробиологических загрязнений из модельной суспензии с помощью исследуемого фильтровального материала проводилось в динамическом режиме. Фильтровальный материал на основе глауконита (Бакчарское месторождение) и гравия (Бакчарское месторождение) загружался в засыпной фильтровальный модуль (стеклянная трубка, длина 150 мм, внутренний диаметр 8 мм), в количестве от 5 до 10 г, в определенном отношении фракций друг к другу. Нужные фракции сорбентов получали механическим измельчением и просеиванием через соответствующие сита. Модельная бактериальная суспензия готовилась на отстоянной водопроводной воде путем внесения культуры *E. Coli*

Таблица 1. Результаты активности сорбентов в отношении бактерий *E. coli*

Исходная концентрация микроорганизмов, КОЕ/мл	Фракционное соотношение сорбента, мм	Глауконит. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл	Гравий. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл
$2{,}5\times10^7$	(менее 0,1/0,1–0,5) – 20/80	0	$3{,}5\times10^5$
	(менее 0,1/0,1–0,5) – 10/90	4×10^4	6×10^6

для получения конечной концентрации $2{,}5\times10^7$ КОЕ/мл. Пропускание бактериальной суспензии через исследуемый материал, находящийся в фильтровальном модуле, осуществлялось с помощью перистальтического насоса. После фильтрации 100 мл бактериальной суспензии, проводится отбор пробы в стерильных условиях. Для выявления бактерий *E. Coli* в пробе проводили посев материала (серию десятикратных разведений) на чашки Петри с мясо-пептонным агаром, которые затем помещали в термостат при 37 °С. Учёт результатов проводился через 24 часа, путём подсчёта колоний и выражался числом колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл образца.

В таблице 1 показана эффективность извлечения бактерий из модельной бактериальной суспензии в динамических условиях.

Из полученных результатов видно, что фракции сорбентов как глауконита, так и гравия показали умеренную эффективность при очистке от микробиологических загрязнений. Концентрация бактерий в фильтратах начинает заметно снижаться после пропускания модельного раствора через фильтры с содержанием фракции менее 0,1 мм от 20 %. При этом глауконит полностью удалил бактерии из суспензии до уровня гигиенических нормативов к питьевой воде при фракционном соотношении (менее 0,1/0,1–0,5) – 20/80. В результате сравнения было определено, что глауконит является лучшим сорбентом показав удовлетворительную очистку от бактерий только при фракционном соотношении (менее 0,1/0,1–0,5) – 20/80.

В результате проведённых исследований фильтровальных материалов установлено, что глауконит Бакчарского месторождения имеет перспективы применения в качестве эффективного фильтрсорбента. Однако, необходимы расширенные исследования данного материала, в том числе с различной модификацией поверхности сорбентов.

Список литературы

1. *E. Plotnikov, I. Martemianova, D. Martemianov, S. Zhuravkov, T. Kan, O. Voronova The study of surface parameters and sorption properties of aerated concrete-based sorbents for water purification from E. Coli bacteria // Journal of Materials and Environmental Science, 2016.– 7(11).– 3944–3948.*
2. *Плотников Е.В., Мартемьянов Д.В. и соавт. Сравнительное изучение свойств модифицированных минералов глауконита и цеолита при очистке воды от микробиологических загрязнений // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований,– 2017.– №1–1.– С.106–108.*

МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ

Т.А. Гесс, В.Д. Мещанова, П.Е. Вакуленко

Научный руководитель – доцент О.В. Ротарь

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

Одним из основных методов, который на протяжении долгого времени успешно применяется для ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды, является отчистка методом адсорбции.

В данном методе особое внимание уделяется природным сорбентам, таким как: солома, шелуха, мох, торф, опилки. Акцентировать свое внимание следует на состав данных сорбентов, а именно на целлюлозу, так как она является основным компонентом в составе растительного сорбента. Наибольший интерес вызывает тор-

Таблица 1. Состав растительных сорбентов

Мох сфагнум	%
Целлюлоза	17–20
Карболовая кислота	50
Полисахариды	10–26
Лигнин	9

фяной мох (*Sphagnum Dill.*) – беловато-зеленый мох («белый мох»), растущий на всех болотах с бедными почвами [1].

Стоит отметить, что данные сорбенты по сравнению с полимерными и синтетическими, обладают более высоким показателем водопоглощения и сравнительно низким показателем нефтеемкости.

Для способности материала поглощать органические соединения из водных растворов, сорбент должен являться гидрофобным материалом.

Поэтому создание высокоэффективных, гидрофобных сорбентов на основе целлюлозы, путем модификации, является актуальной задачей.

К основным способам модификации сорбентов можно отнести механические, физические, физико-химические и химические.

Для увеличение гидрофобности сорбентов преимущественно применяется метод химического воздействия на сорбент. Суть данного метода заключается в обработке химическими веществами такими как: гидроксид натрия, органические кислоты и др.

В данной работе модификация проводилась в уксусной кислоте в присутствие уксусного ангидрида с добавлением серной кислоты в качестве катализатора процесса.

К навеске сорбента добавляли уксусную кислоту в соотношение 1 : 13. Нагрев данной смеси осуществился в течение часа при температуре 45–50 °C. Затем добавляли 1% H_2SO_4 1–10% от массы сорбента и уксусный ангидрид. Полученная смесь нагревалась в течение часа при температуре 70–80 °C, после чего смесь фильтровалась, промывалась водой до нейтрального значения pH и сушилась до постоянного веса.

В таблице 2 приведена величина адсорбционной емкости исходного мха и модифицированного. Оптическая плотность измерялась при длинах волн 612 и 668 нм на спектрофотометре Evolution-201. Осветление раствора свидетельствовало об накоплении МГ в сорбенте.

Как видно из табл. 2 поглотительная способность мха увеличивается при уменьшении размера частиц сорбента.

Таблица 2. Зависимость адсорбционной способности от дисперсности сорбента

Мох			
Исходный		Модифицированный	
Дисперсность	С МГ (мг/л)	Дисперсность	С МГ (мг/л)
0,14	3,3	0,14	0,014
0,5	3,4	0,5	0,017
1,0	3,7	1,0	0,32
1,4	4	1,4	0,28

Таблица 3. Основные характеристики сорбентов

№	Сорбенты	Нефтепоглощение г/г	Водопоглощение г/г	Плавучесть, ч
1	*Sphagnum Dill* (Исходный, Россия)	5,8	3,1–4,2	96
2	*Nature Corby* (Канада)	12,5	11,3–12,5	48
3	Карбоксилированный мох (УА, H_2SO_4)	8,0	1,3–1,5	160
4	Карбоксилированный мох (УК, H_3PO_4)	7,6–8,6	1,8–2,0	140

Список литературы

1. *Rotar O.V., Rotar V.G., Iskrizhitsky A.A., Sharipov Z.I., Pimenova A.S. Adsorption of hydrocarbons using natural adsorbents of plant origin [Electronic resorces] // Procedia Chemistry, 2015.– Vol.15.– P.231–236.*

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ КАОЛИНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТЕПРОДУКТАМ

Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Метляков
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, drachevanatasha@rambler.ru

В настоящее время достаточно широкий ассортимент сорбентов для сбора нефтяных разливов, но многие из них вызывают трудности с утилизацией и не удерживают легкие фракции нефтепродуктов. Синтетические сорбенты обладают хорошей поглотительной способностью, но отличаются большой стоимостью и при переработке образуют токсичные продукты горения. В связи с этим актуальным является использование сорбентов на основе природного сырья, в частности, глин. Для повышения сорбционных характеристик глину модифицируют воздействием температуры, при помощи кислот и щелочей, органосилоксановых олигомеров и полимеров.

В настоящей работе рассмотрено влияние высокого давления (как способ модифицирования) на сорбционные свойства каолинита. По результатам рентгеноструктурного анализа каолинитовая глина содержит: каолинит (76,7%); монтмориллонит (15,6%); кварц (7,7%). Деформацию глинистого грунта (фракция менее 0,01 мм, выделенная седиментационно) сжатием со сдвигом под давлением (Р) до 1200 МПа осуществляли по методике, изложенной в работе [1]. Адсорбционную способность глины (А), подверженной давлению по метиленовому голубому (МГ) [2]. Выбранный индикатор является показателем сорбционной емкости по отношению к органическим веществам, в том числе нефтепродуктам. Адсорбцию трансмиссионной жидкости (ТЖ) на глинистых минералах измеряли с помощью влагомера термогравиметрического инфракрасного МА35.

Установлено, что адсорбционная способность (А) каолинита по МГ с ростом давления плавно уменьшается (рис. 1). Увеличение (Р) приводит к деформированию частицы глинистого минерала, следовательно, происходит сокращение расстояния между ними, снижаются размеры пор, что затрудняет проникновение молекулы красителя. Данное обстоятельство подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 2).

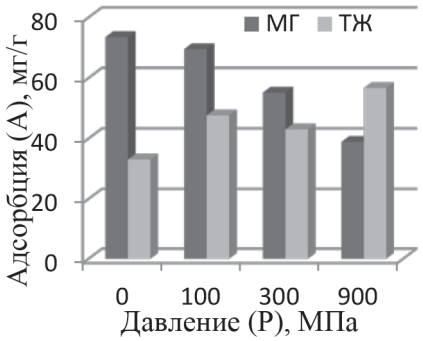


Рис. 1. *Влияние давления на адсорбционную способность каолинита по отношению к МГ и ТЖ*

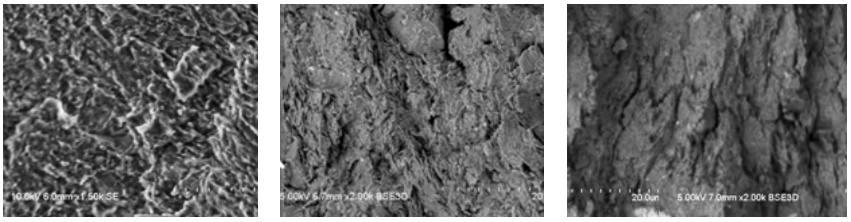


Рис. 1. *Микроструктура Челябинского каолинита после нагрузки (МПа): а – Р = 50; б – 400; в – 900. Увеличение ×1500*

Адсорбционная способность каолинита после воздействия давлением незначительно возрастает по сравнению с исходным глинистым минералом. Неоднозначная связь между (А) и (Р) (рис. 1), может быть связана со следующим фактом: измерение адсорбционной способности происходило с помощью влагомера, рабочая температура которого до 160 °С, при этой температуре из глинистых образцов испаряются лишь фракции, кипящие до 160 °С. Таким образом, в образце остаются высококипящие компоненты нефтепродукта.

Список литературы

1. *V.V. Seredin, A.V. Rastegaev, E.G. Panova, N.A. Medvedeva // International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS), 2017.– 4.3.– P.22–29.*
2. *ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.– М.: Изд-во стандартов, 1974.– 8с.*

ПРАКТИЧЕСКИ-ОРИЕНТИРОВАННАЯ РАБОТА СО ШКОЛЬНИКАМИ ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ НЕФТИ НА БАЗЕ ЦЕНТРА «СОЛНЕЧНЫЙ»

А.В. Егошина, Т.А. Гесс, Л.Р. Хаялиева
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь

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

На сегодняшний день экология как наука приобретает все большую значимость. В частности, укрепляется сознание того, что для сохранения общества требуется не только «охрана» окружающей среды, но и ее познание и изучение. Развитие школьника во многом зависит от его образованности, а также от умения решать экологические проблемы. Необходим новый подход к экологическому воспитанию. Цель которого обучение бережному отношению к природе и осмысленному пониманию.

Достижение новых результатов должны базироваться на современные педагогические технологии. Основной образовательной технологией, поддерживающей компетентностно-ориентированный подход в образовании, несомненно, является метод проектов. Метод направлен на развитие у школьников способностей, обладая которыми, обучающийся способен адаптироваться к изменяющимся условиям. Рекомендуемый метод освоения новыми навыками и умениями является очень практичным и универсальным. Его можно использовать в любой форме обучения. Разрабатывая свои проекты, школьники получают свободу действий. Это дает им возможность творчески мыслить, учит самостоятельности.

Разработанный на базе Центра «Солнечный» и Томского политехнического университета (кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов) естественно-научный профиль позволяет повысить уровень экологического воспитания и образования у школьников. Также он способствует вовлечению молодежи в решение экологических проблем.

Нами разработан проект, в котором предлагается модульная концепция преподавания экологии, считая, где главная её цель – раскрыть содержание экологии как науки, её методов и законов, которые в последствии помогают учащимся правильно оценить экологическую ситуацию и найти выход из неё.

Цель проекта: экологическое просвещение школьников, формирование творческого мышления, объединение теоретических знаний по экологии с последующей обработкой и анализом результатов исследований, развития общепрофессиональных, научно-исследовательских компетенций.

Задачами проекта является формирование компетенций учащихся, а также развитие методической базы и инфраструктуры прикладной учебно-исследовательской работы со школьниками, обладающих способностью совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, получать знания в области современных проблем экологии, техники и технологии.

Целесообразность и актуальность проекта состоит в том, что добыча, транспортировка и переработка нефти сопровождается выбросами в окружающую среду различных углеводородов. Эта ситуация приводит к разрушению экологического баланса, который определяет нормальное функционирование экосистемы. Ликвидация аварийных разливов нефти, органических веществ и нефтепродуктов на воде и почве относится к наиболее актуальным и проблемным задачам охраны окружающей среды. Для устранения результатов разлива нефти по поверхности воды используются модифицированные растительные сорбенты. Проект, несомненно, имеет актуальность: с одной стороны, в проекте рассматривается альтернативный вариант использования природных сорбентов, а с другой - в проекте предлагается региональная концепция экологического просвещения учащихся с целью формирования этико-экологической позиции и соответствующей ей деятельности.

Современная ситуация, сложившаяся в отношении между окружающей средой и обществом, отличается противоречием и двойственностью: с одной стороны – негативное воздействие человека на окружающую среду, с другой стороны – острота ситуации не рассматривается вообще. Это сводится к тому, что необходим новый подход к экологическому воспитанию и образованию, целью которого должно стать обучение осмысленному пониманию природы и бережному отношению к ней.

Летом прошлого года был реализован проект «Экоград» на базе Центра «Солнечный». Школьники на протяжении смены изучали теоретические основы химии и экологии, природопользования и азы проектной работы. В ходе практических работ обучающиеся самостоятельно проводили эксперименты и очищали воду с помощью растительных сорбентов.

По результатам деятельности школьники не только провели исследовательскую работу в области очистки водных объектов от нефти, а также повысили уровень учебно- и научно-исследовательских работ.

Приобщение школьников к естественно-научному циклу играет огромную роль в процессе экологического образования, так как является предпосылкой осуществления идеи непрерывности в развитии образовательно-научных традиций.

Список литературы

1. *Ротарь О.В. Метод проектов как способ развития экологического образования Журн. Современные наукоемкие технологии.– Москва, 2004.– №11.– С.97–97.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.В. Егошина, Д.А. Ваняшин, Н.А. Саввина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь

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

Ассортимент сорбентов, используемых для очитки сточных вод от нефти и тяжелых металлов, насчитывает более сотни. Применяемые сорбенты можно разделить на три основные группы: природные органические, природные неорганические и синтетические. Основным критерием выбора сорбента для очистки воды от нефти и тяжелых металлов является его высокая абсорбционная способность и низкое водопоглощение. Это зависит от того, являются вещества, входящие в сорбент, гидрофильными или гидрофобными.

В настоящее время для устранения нефтяных разливов актуально использовать растительные природные волокнистые материалы. Сорбенты представляют собой отходы сельскохозяйственного производства, лесохимической и лесоперерабатывающей промышленности, что позволяет не только решать экологические проблемы, но и экономические.

В Томской области налажен промысел дикоросов, отходом которого является скорлупа

Таблица 1. Зависимости адсорбции МГ от количества сорбента

	20 мин		40 мин	
Навеска, мг	А	С МГ, мг/л	А	С МГ, мг/л
100	1,10	6,38	0,64	3,68
200	0,45	2,57	0,27	1,51
300	0,48	2,74	0,22	1,22
400	0,16	0,86	0,09	0,45
500	0,12	0,63	0,12	0,63
600	0,13	0,69	0,08	0,39

Таблица 2. Зависимость поглощения МГ от температуры

	20 мин		40 мин	
Температура, °С	А	С МГ, мг/л	А	С МГ, мг/л
50	0,19	1,04	0,15	0,81
100	0,33	1,86	0,12	0,63
150	0,48	2,74	0,16	0,86
200	1,43	8,32	0,50	2,86

кедрового ореха. Основной частью скорлупы (91,63 %) являются углеводы, в основном клетчатка (69,06 %). Химический состав скорлупы кедрового ореха выглядит следующим образом: клетчатка – 69 %, целлюлоза – 38,6 %, лигнины – 23,8 %, пентозаны – 22,67 %, гемицеллюлоза – 7,7 %, смолы и жиры – до 3,4 %, белки – до 1,8 %, зола - до 0,9%, витамин. Скорлупа содержит также аминокислоты, макро- микроэлементы, глутаминовые кислоты.

Наличие функциональных групп разного рода (гидроксильной, карбоксильной, амидной, аминной), высокое содержание целлюлозы (37–39 %) обеспечивает высокую сорбционную способность этих материалов. Целлюлозосодержащие сорбенты имеют ряд преимуществ: дешевизна, доступность, биологическая инертность и биоразлагаемость в окружающей среде.

Количество связанного СООН–группами метиленового голубого (МГ) определяли по снижению его концентрации в водном растворе, измеряя оптическую плотность при длине волны 612 и 662 нм. на спектрофотометре Evolution – 201. Содержание связанной уксусной кислоты составило 38 % .

Второй способ повышения гидрофобизации заключался в термической обработке скорлупы при температурах от 100 °С до 200 °С. В процессе термической обработки происходит избавление от физически связанной воды, которая находится в гиалиновых клетках. Навеску сорбента загружали в тигель и ставили в печь. Время обжига при установившейся температуре составляло 60 мин.

Список литературы

1. *Егорова Е.Ю. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки / Е.Ю. Егорова, Р.Ю. Митрофанов, А.А. Лебедева // Ползуновский вестник, 2007.– №3.– С.35–39.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ, ЭПИХЛОРГИДРИНА И НЕКОТОРЫХ ПОЛИАМИНОВ

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Е.А. Мельников
АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ics_rk@mail.ru

Производство молибдена в основном осуществляется за счет переработки концентратов, полученных при фильтрации молибденовых руд [1]. Сорбция является самым выгодным и перспективным способом очистки и разделения веществ. Основными требованиями таких процессов являются иониты с достаточной селективностью, высокой сорбционной способностью и устойчивостью к воздействию высоких температур [2, 3].

Нами получены полифункциональные аниониты на основе эпоксиаминов. Сначала из анилина (А) или бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии NaOH при t=50 °C в течение 6 ч синтезировали эпоксиамины. Затем проводили их поликонденсацию с полиэтиленимином (ПЭИ) или полиэтиленполиамином (ПЭПА) в растворе диметилформамида при разных массовых соотношениях, t=60–65 °C и τ=5–6 ч, после чего реакционную массу отверждали при 100 °C в течение 16–24 ч. В результате были получены новые анионообменники А–ЭХГ–ПЭПА, А–ЭХГ–ПЭИ и БА–ЭХГ–ПЭИ пространственного строения, которые могут быть использованы в гидрометаллургии, для очистки сточных вод и т.д.

Основные физико-химические свойства полученных сорбентов приведены в таблице.

Как видно из рис. 1, где представлены изотермы сорбции ионов Mo^{6+}, сорбционная емкость (СЕ) всех анионитов возрастает с повышением содержания ионов молибдена (VI) в растворах. Резкий подъем кривых при их малых равновесных концентрациях свидетельствует о том, что данными анионитами можно извлекать ионы Mo^{6+} с достаточной полнотой. Максимальная СЕ отмечена для анионита А–ЭХГ–ПЭПА и составляет 384,0 мг/г.

Из рис. 2, где представлена зависи-

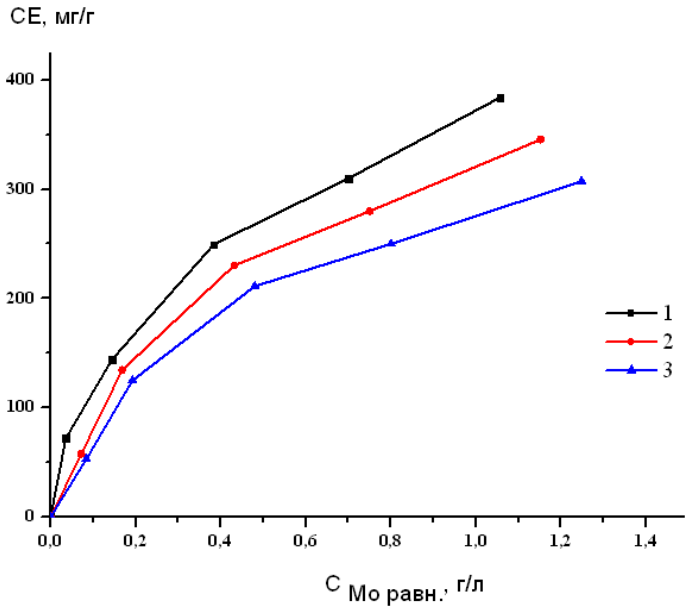


Рис. 1. *Изотермы сорбции ионов Mo^{6+} из сульфатных растворов анионитами А–ЭХГ–ПЭПА (1), А–ЭХГ–ПЭИ (2) и БА–ЭХГ–ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут*

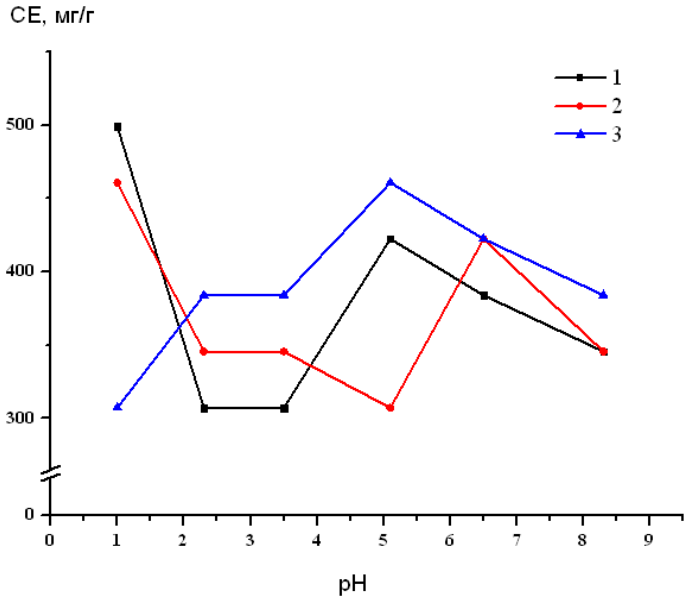


Рис. 2. *Зависимость сорбции ионов Mo^{6+} от pH раствора Na_2MoO_4 анионитами А–ЭХГ–ПЭПА (1), А–ЭХГ–ПЭИ (2) и БА–ЭХГ–ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут, C_{Mo} = 1,92 г/л*

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Аниониты на основе	$СОЕ_{HCl}$, мг-экв/г	$V_{уд}$, мл/г	Химическая устойчивость в растворах, %			Термическая устойчивость в воде, %
			5 н H_2SO_4	5 н NaOH	10 % H_2O_2	
А–ЭХГ–ПЭПА	3,03	4,2	89,9	91,4	70,0	91,8
А–ЭХГ–ПЭИ	4,83	4,5	92,5	94,9	70,1	95,0
БА–ЭХГ–ПЭИ	8,95	5,7	97,9	98,7	72,0	94,1

где $СОЕ_{HCl}$ – статическая объемная емкость, $V_{уд}$ – удельный объем.

мость сорбции ионов молибдена анионитами от кислотности растворов Na_2MoO_4, видно, что оптимальным значением pH для их извлечения ионитами А–ЭХГ–ПЭПА и А–ЭХГ–ПЭИ является 1,0, а БА–ЭХГ–ПЭИ – 5,1. В этих условиях СЕ анионита А–ЭХГ–ПЭПА составляет 499,2 мг/г, а для ионообменников А–ЭХГ–ПЭИ и БА–ЭХГ–ПЭИ – 460,8 мг/г.

Равновесное состояние между сорбентом и раствором, содержащим 1,92 г/л молибдена и имеющим значение pH 1,0, наступает у анионитов А–ЭХГ–ПЭПА и А–ЭХГ–ПЭИ через 1 ч, при этом их СЕ сотавляет 499,2 и 460,8 мг/г соответственно, а у ионообменника БА–ЭХГ–ПЭИ, имеющего pH 5,1 равновесное состояние наступает через 3 ч и СЕ по ионам Mo^{6+} достигает 460,8 мг/г.

Список литературы

1. *Умарахунов М.Х., Садыкова У.А., Ходжаева Г.А. // Журнал физической химии, 2011.– Т.85.– №2.– С.391–393.*
2. *Söderlund M., Lehto J. Sorption of Molybdenum, Niobium and Selenium in Soils. Finland, 2012.– 98p.*
3. *F. Granados Correa, J. Serrano Gomez // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006.– Vol.268.– №1.– P.95–101.*

НОВЫЙ АНИОНИТ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI)

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Д.К. Толемисова, К.Х. Хакимболатова

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ics_rk@mail.ru

Необходимость развития производства и непрерывного расширения методов получения молибдена обусловлена все возрастающей потребностью в этом металле с уникальными свойствами. Его производство в основном осуществляется за счет переработки концентратов, полученных при фильтрации молибденовых руд. Несмотря на то, что в малых количествах он необходим для нормального развития растительных и животных организмов, в повышенных концентрациях молибден токсичен и по степени опасности относится ко второму классу наряду с кобальтом, никелем, медью и хромом.

К эффективным способам его выделения и концентрирования из сточных вод относятся ионный обмен и сорбция. В связи с этим актуальным является разработка новых сорбентов, обладающих высокими сорбционными и кинетическими характеристиками по отношению к молибдат-ионам. Поликонденсацией эпихлоргидрина (ЭХГ) и 4-винилпиридина (ВП) нами синтезирован макропористый анионит ЭХГ-ВП, который, благодаря наличию в его структуре атомов N и O с неподеленными парами электронов, обладает, наряду с анионообменными свойствами, комплексообразующей способностью.

Цель работы – изучение сорбции ионов молибдена (VI) новым анионитом на основе эпихлоргидрина и 4-винилпиридина из модельных растворов молибдата натрия.

В результате был синтезирован новый анионит пространственного строения: со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 5,87 мг-экв/г, который может быть использован в

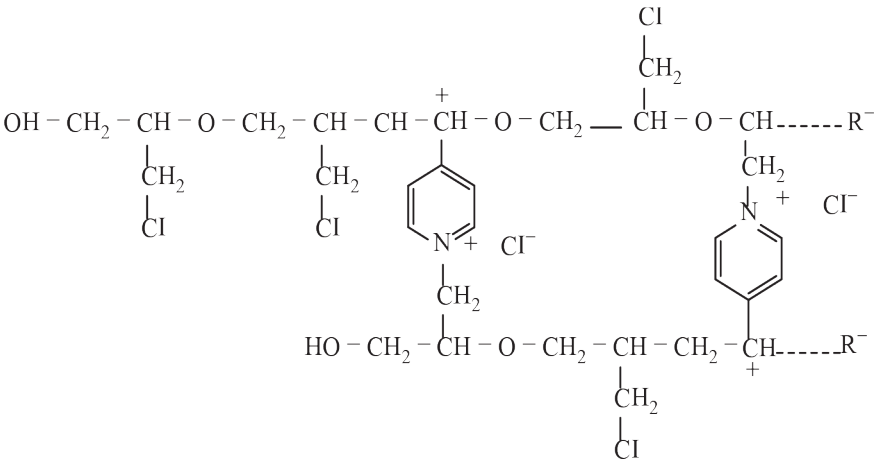


Схема 1.

гидрометаллургии. Элементный анализ (рассчитано / найдено), %: C – 56,03/55,48; H – 6,52/6,15; N – 4,22/4,87; Cl – 20,74/21,25; O – 12,42/12,25.

Сорбционные и кинетические свойства макропористого анионита ЭХГ-ВП исследовали в статических условиях. Было проведено изучение влияния концентрации растворов Na_2MoO_4 на сорбционную емкость (СЕ) анионита ЭХГ-ВП и получена изотерма сорбции (рисунок).

С повышением содержания ионов молибдена в исходных растворах Na_2MoO_4 от 0,216 до 2,016 г/л СЕ анионита ЭХГ-ВП возрастает с 81,6 до 460,8 мг Mo/г. При этом степень извлечения Mo^{6+}-ионов уменьшается – от 94,4 до 57,2%. Следовательно, анионит ЭХГ-ВП сохраняет стабильность сорбционных свойств в довольно широком интервале концентраций молибдена в растворах.

Известно, что в зависимости от величины pH шестивалентный молибден может находиться в виде различных ионов. С понижением кислотности растворов Na_2MoO_4 СЕ анионита ЭХГ-ВП увеличивается, достигая наибольшего значения 460,8 мг Mo/г в интервале pH 6,5–8,3.

Исследование зависимости СЕ анионита ЭХГ-ВП от времени его контакта с раствором

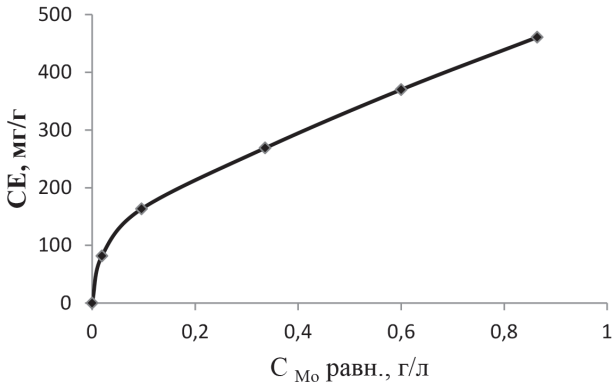


Рис. 1. *Изотерма сорбции ионов Mo^{6+} анионитом ЭХГ-ВП*

Продолжительность контакта 7 сут.

Na_2MoO_4 (pH 6,5, C_{Mo} = 2,016 г/л) показало, что равновесие устанавливается за 0,5 ч. Следовательно данный ионообменник обладает высокими кинетическими свойствами.

Таким образом, новый макропористый анионит на основе эпихлоргидрина и 4-винилпиридина обладает высокими сорбционными и кинетическими свойствами и может найти применение для удаления ионов молибдена (VI) из сточных вод в гидрометаллургической промышленности.

АКТИВНЫЕ УГЛИ ДПУ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ

Е.В. Зенькова, О.С. Рыжкова, В.Н. Клушин
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Н. Клушин

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, https://muctr.ru.

В России ежегодно образуется около 130 млн. м^3 твердых бытовых/коммунальных отходов (ТБО/ТКО). Промышленной переработке подвергают лишь 3 % из них, при этом на территории РФ на свалках и полигонах уже накоплено около 90 млрд. т [1], что приводит к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и представляет реальную угрозу здоровью современных и будущих поколений страны. Таким образом, насущной необходимостью является разработка эффективных направлений утилизации ценных компонентов ТБО как вторичных материальных ресурсов. Одно из таковых может представлять производство активных древесно-полиуретановых углей (ДПУ), базирующееся на использовании фрагментов ДСП и ППУ, представляющих находящиеся в составе ТБО компоненты вышедшей из употребления мягкой бытовой и офисной мебели.

Элементный состав ДСП близок таковому древесины и включает (в % масс.) C – 48,30, N – 4,78, O – 39,32, H – 6,17, прочие элементы – 1,43. Фрагменты листового и блочного мягкого ППУ, извлеченные из утильной мебели, характеризует наличие (в % масс.) C – 56,63, N – 10,12, O – 24,74, H – 7,50, прочих элементов – 1,01. Пиролиз отходов ПУ практически не образует углеродного остатка, однако при добавлении к ним серной кислоты и порошков древесной органики появляется возможность получения достаточно качественных адсорбентов [2]. Эти обстоятельства и определили ориентацию охарактеризованного ниже исследования.

Исходя из данных литературных источников [3–5] и проведенных исследований [6], выявлены значения технологических параметров процесса, в ансамбле представляющих рациональные условия его реализации, обеспечивающие приемлемое сочетание выхода, поглотительных и прочностных свойств целевого продукта. Наиболее перспективной для переработки является гранулированная сырьевая паста состава ($m_{ППУ}$: $m_{H_2SO_4}$) : $m_{ДСП}$ = (1 : 1,6) : 0,7. Целесообразными условиями ее пиролиза констатированы интенсивность нагрева 10 °C/мин, конечная температура 700 °C и длительности обработки при этой температуре 30 мин; для активации полученного карбонизата – та же скорость нагрева до 800–850 °C, изотермическая выдержка в течение 10–60 мин и удельный расход водяного пара 8 г на 1 г целевого продукта.

В табл. 1 сопоставлены параметры пористой структуры и некоторые технические характеристики угля ДПУ и ряда коммерчески доступных углей отечественного производства.

Данными табл. 1 наряду с совокупностью других результатов выполненных авторами исследований констатирован комплекс свойств активного угля ДПУ, обещающих ему при условии организации промышленного производства конкурентоспособность на современном рынке углеродных адсорбентов. Такое производство сможет способствовать решению триединой задачи эффективного вовлечения в материальное производство практически не утилизируемых в настоящее время компонентов ТБО сокращения негативного воздействия на окружающую среду

Таблица 1. Сравнительная характеристика активных углей

Марка угля	Объем пор, см^3/г			Удельная поверхность, м^2/г	Зольность, %	Прочность при истирании, %
	V_{Σ}	$V_{микро}$	$V_{мезо}$			
ДПУ	0,80–0,89	0,38–0,40	0,37–0,38	810–1060	13	70–75
АР-В	0,55	0,25	0,04	730–800	8–10	75
БАУ-А	1,71	0,24	0,09	400–500	6	60–75
АГ-3	0,75–0,95	0,25–0,28	0,10–0,15	1200–500	15–20	75
МеКС	0,90–1,24	0,55–0,68	0,15–0,28	400–500	6,0	91

Примечание: $V_{ми}$, $V_{ме}$, V_{Σ} (по воде) – объемы пор (микро-, мезо- и суммарный соответственно).

вследствие упразднения последних, и использования получаемых на их основе адсорбентов для очистки производственных сбросов и выбросов.

Список литературы

1. *Косолапов Н.А. // Научно-методический электронный журнал «Концепт», 2014.– Т.26.– С.581–585.*
2. *Хомутов А.Н. Дисс. ... к.т.н. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005.– 161с.*
3. *Розенков В.П. Патент РФ № 2104926, опубл. 20.02.98. бюл. №5.*
4. *Mi-Jin Jeon. // Korean J. Chem. Eng., 2011.– 28(2).– P.497–501.*
5. *Хоанг К.Б. Патент РФ № 2237013, опубл. 27.09.2004. Бюл. №27.*
6. *Зенькова Е.В., Клушин В.Н. // Химическая технология функциональных наноматериалов.– М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.– С.97–99.*

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.В. Ильканаев

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Б. Исаев

Дагестанский государственный университет

367001, Россия, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43а, biohazard07@mail.ru

Электрохимическое окисление или электрохимическая деструкция является одной из альтернативных способов очистки сточных вод от органических соединений [1]. В последние годы для обезвреживания и окисления различных органических соединений, таких как толуол, фенол, анилин и т.д., используются электрохимические методы.

С целью повышения эффективности окисления органических соединений используются различные типы электродов. В различных работах приводятся сведения об использовании графита, платины, активированного угля, углеродных волокон, диоксида свинца, диоксида олова и алмаза в качестве анодных материалов при окислении органических соединений [2–3]. Общая схема электрохимической деструкции органических соединений на оксидных электродах заключается в образовании на поверхности анода гидроксильных радикалов. На поверхности электродов, при наличии в растворе органических соединений, происходит их окисление сгенерированным гидроксильным радикалом. При этом органические вещества могут окисляться вплоть до диоксида углерода и воды через различные промежуточные органические соединения и радикалы.

Для приготовления Ti/TiO_2 электрода титановую фольгу предварительно механически очищали, затем подвергали химической полировке в растворе состава $HF/HNO_3/H_2O$ (1 : 4 : 5) в течение трех минут. Обработанную таким образом титановую фольгу с площадью поверхности 10,5 см^2 подвергали электролизу в растворе электролита состава H_3PO_4 (0,3 М) + HF (0,1 М) при напряжении 30 В в течение 30 минут. В качестве катода использовали стеклоуглерод. После электролиза титановый электрод выдерживали в муфельной печи при температуре 550 °С. Затем его помещали в раствор, содержащий 0,25 М нитрата свинца и 0,1 М азотной кислоты, и проводили электролиз при плотности тока 0,3

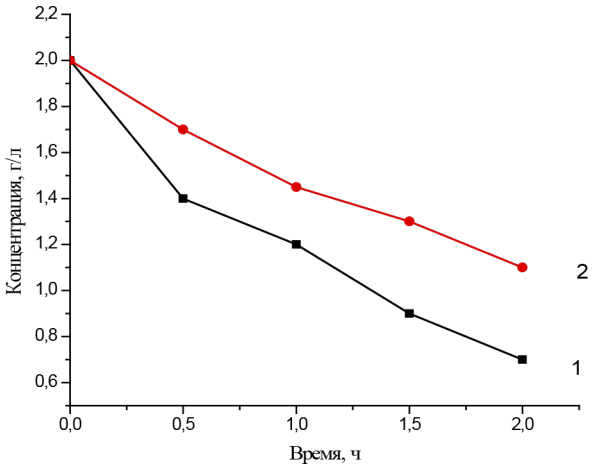


Рис. 1. *Изменение концентрации ацетилсалициловой кислоты во времени при фотоэлектрохимическом окислении на различных электродах: 1 – $Ti/TiO_2/PbO_2$; 2 – Ti/TiO_2*

А/см^2 в течение 10 мин. После этого электрод тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. В качестве источника УФ-света при исследовании фотоэлектрохимического окисления ацетилсалициловой кислоты была использована ртутная лампа ДРЛ-100 со снятым верхним слоем люминофора.

Определение ацетилсалициловой кислоты осуществляли с использованием спектрофотометрического метода, основанного на образовании комплексного соединения с ионами железа (III).

На рис. 1 приведена зависимость концентрации ацетилсалициловой кислоты от времени при фотоэлектрохимическом окислении на Ti/TiO_2 и $Ti/TiO_2/PbO_2$ электродах.

Как видно из рисунка, при сравнении эффективность фотоэлектрохимического окисления на $Ti/TiO_2/PbO_2$ выше на 25%, чем при фотоэлектрохимическом окислении на Ti/TiO_2 электроде. При этом степень очистки раствора от ацетилсалициловой кислоты при фотоэлектрохимическом окислении на нанотрубках диоксида титана составляет 45%, а на модифицированных диоксидом титана нанотрубках – 65%. Более высокая эффективность фотоэлектрохимического окисления ацетилсалициловой кислоты на $Ti/TiO_2/PbO_2$ электроде связано с параллельным протеканием электрохимического окисления на PbO_2 и фотокаталитическим окислением на диоксиде титана.

Список литературы

1. *Isaev A.B., Alieva D.S., Aliev Z.M. // Electrochem. Comm., 2007.– V.9.– №6.– P.1400–1403.*
2. *Wu X., Yang X., Wu D., Fu R. // Chem. Eng. J., 2008.– V.138.– №1–3.– P.47–54.*
3. *Zhou M., He J. // J. Hazard. Mat., 2008.– V.153.– №1–2.– P.357–363.*

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.Т. Копжасар, М.А. Елубай, А.Ж. Касанова
Научный руководитель – доктор PhD Г.С. Айткалиева

Павлодарский государственнный универсиетет имени С. Торайгырова
140008, Россия, г. Павлодар, ул. Ломова 64, pgu@psu.kz

Загрязнение окружающей среды экологически опасными компонентами отработанных смазочных материалов приобретает глобальный характер. Загрязнение атмосферы происходит в результате испарения и, главным образом, сжигания отработанных смазочных материалов [1].

В последние несколько десятков лет энергетические, экологические и технические факторы оказывают большое влияние на требования к горюче-смазочным материалам. Свойства современных топлив зависят от действия присадок и добавок, таких как антиоксиданты, детергенты, носители, диспергаторы, ингибиторы коррозии и т.д., которые составляют 10% от общего моторного масла, использующиеся для улучшения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик.

Известно, что при эксплуатации моторных масел в двигателях внутреннего сгорания в них образуются продукты окисления в виде асфальтосмолистых соединений, нагаров, лаков и других соединений, вследствие чего происходит снижение эксплуатационных свойств данных масел и необходимость их замены.

Анализируя опыт зарубежных ученых [2–5] можно заключить, одним из наиболее перспективных методов утилизации отработанных отходов является производство топлив на его основе.

Установлено, что наиболее перспективным является переработка отработанных масел, позволяющая, с одной стороны снизить количество вредных, отравляющих окружающую среду отходов, с другой – получить ценные и сравнительно недорогие энергоресурсы в виде моторных топлив.

В качестве объектов исследования выбран образец отработанного моторного масла (ОММ), характеризующийся высокими значениями плотности (873 кг/м^3), кинематической вязкости при 40 °С (60,85 мм^2/с) и температуры вспышки (215 °С), что обусловлено тяжелым фракционным составом и низкой испаряемостью масла [6–8]. Цвет масла составляет более 8 единиц ЦНТ, что связано с увеличением содержания в

них тяжелых нефтяных остатков (смолы, асфальтены) и практически всей базы присадок.

Изучение фракционного состава образца отработанного масла на установке АРНС-21 [9].

По данным рисунка 1 выявлено, что образец отработанного моторного масла содержит значительное количество светлых фракций н.к. – 240 °С (около 29 %), повышенное содержание углеводородов с температурой кипения 240 °С – 300 °С (42 %), соответствующих фракции дизельного топлива.

Проведенные исследования физико- химических характеристик и фракционного состава отработанных моторных масел показали возможность получения ценного сырья для важнейших процессов нефтехимической промышленностей: в составе ОММ отмечается высокое содержание (70 %) фракции, выкипающей до 300 °С, которую совместно с нефтью рекомендуют направлять на атмосферную перегонку для дальнейшего использования в качестве компонента для компаундирования различных видов топлива [18].

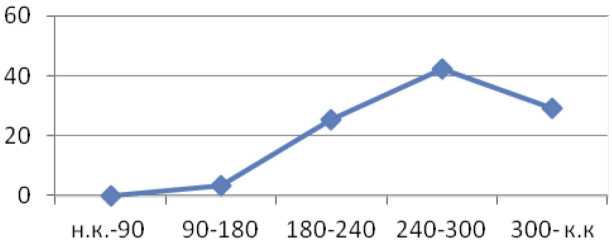


Рис. 1. *Фракционный состав ОММ*

Список литературы

1. *Евдокимов А.Ю., Джамалов А.А., Лашхи В.Л. // Химия и технология топлива и масел, 1992.– №11.– С.26–29.*
2. *Григоров А.Б. // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит, 2012.– №5.– С.40–45.*
3. *Ayanoglu A., Yumrutas R. // Energy, 2016.– 103.– P.456–468.*
4. *Gabiña G., Martin L., Oihane C., Basurko, Clemente M., Aldekoa S., Uriondo Z. // Fuel Processing Technology, 2016.– 153.– P.28–36.*
5. *Hamawand I., Yusaf T., Rafat S. // Energies, 2013.– №6.– P.1023–1049.*
6. *ASTM D 4052-96. Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей при помощи цифрового ареометра.*
7. *ASTM D 445-15. Стандартный метод определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей.*
8. *ГОСТ 4333-87. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.*
9. *ASTM D 86-17. Аппарат автоматический для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов.*

СКРИНИНГОВЫЙ КОНТРОЛЬ ОБЪЕКТОВ ГИДРОСФЕРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПО УРОВНЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

Е.А. Купрессова
Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Романенко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kipariz@mail.ru

На сегодняшний день современные технологии обладают возможностью выявлять загрязнения объектов окружающей среды оперативно, практически на стадии их возникновения, тем самым снижая антропогенную нагрузку на окружающую среду. В мировой практике накоплен большой опыт в области наблюдения за воздействием хозяйственной деятельности человека на среду обитания. В России и странах СНГ в настоящее время появились как потребности, так и объективные возможности по внедрению современных автоматизированных систем экологического мониторинга.

Основной целью экологического мониторинга является наблюдение за состоянием окружающей среды и предупреждение о критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей и других живых организмов. Развитие систем мониторинга состояния объектов гидросферы тесно связано с внедрением автоматизированных методов, совершенствованием методологической и инженерно-технической

баз для решения как научных, так и прикладных задач. В первую очередь, требуется разработка средств автоматизированного контроля по следующим направлениям:

- мониторинг водных бассейнов в районах добывающей отрасли;
- мониторинг качества поверхностных водных объектов в местах переходов нефтепроводов и местах сбросов сточных вод промышленных предприятий;
- мониторинг качества подземных вод в местах расположения производственных объектов.

В мониторинге водных объектов, в том числе для предупреждения и оперативного выявления аварийных нефтяных разливов в местах подводных переходов трубопроводов предлагается использовать скрининговый контроль.

Скрининг – (с англ. screening – отбор, осмотр, сравнительный анализ) – метод, направленный на выявление превышения нормативного (фонового) значения определяемого параметра объекта окружающей среды. Скрининг направлен в первую очередь на выявление превышения нормативного (фонового) значения определяемого скринингового параметра водного объекта.

Анализ гидрохимической и водохозяйственной информации по нефтедобывающим регионам Западной Сибири показал, что в качестве скрининговых параметров выявления нефтезагрязнения возможно использовать: концентрацию хлорид-иона и удельную электропроводность совместно с прямым определением общего содержания нефтепродуктов по УФ-флюоресценции [1].

Совершенствование контроля за содержанием нефтепродуктов в водных объектах на территории нефтепромысловых регионов, особенно актуально в местах подводных переходов трубопроводов, так как подвижность водной среды создает серьезную опасность быстрого распространения загрязняющих веществ. На нефтепроводах ежегодно отмечаются десятки тысяч случаев прорывов, «свищей» и т.д., что приводит как к значительным потерям углеводородного сырья, так и негативному воздействию на окружающую среду [2].

Скрининг предлагается осуществлять на ключевых контрольных участках акватории:

- на условно фоновых участках водных объектов (на реках – в 500 м выше по течению от пред полагаемого источника; на озёрах и болотах – на расстоянии более 500 м);
- на удалении от потенциальных источников (ниже по течению) не более чем на 500 м [1].

Скрининг общего содержания нефтепродуктов позволит вовремя обнаруживать течи и аварийные разливы нефти, определять масштабы загрязнения и локализовать его. Разрабатываемая научным коллективом ТПУ автоматизированная система скринингового контроля будет передавать данные для анализа загрязнениями нефтепродуктов в режиме реального времени, с ее помощью будет возможным довольно точное определение не только места, но и времени сброса загрязняющих веществ, а, значит, и прогнозирование распространения загрязнения, его ранняя ликвидация и минимизация экологического ущерба.

Список литературы

1. *Скрининговый контроль объектов гидросферы для выявления аварийных нефтяных разливов /А.М. Ледовская [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2016.– Т.327.– №9.– С.29–38.*
2. *Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.– М.: Ин-октаво, 2005.– 368с.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ ТОМСКОГО ПОДЗЕМНОГО ВОДОЗАБОРА

Е.С. Лихачева, А.А. Каренгин
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lihac1997@gmail.com

На томском подземном водозаборе в процессе подготовки воды из подземных источников образуются отходы (до 3000 т/год) в виде водных суспензий гидроксидов металлов (шламов), имеющих следующий состав: (0,2–0,3 %) Na_2O; (0,3–0,4 %) K_2O; (2,8–5,2 %) CaO; (2,0–4,7 %) MgO; (42,0–44,5 %) Fe_2O_3; (2,0–3,0 %) MnO; (0,5–1,0 %) Al_2O_3; (0,04 %) TiO_2; (2,5–5,5 %) SiO_2; (3,0–5,0 %) P_2O_5, H_2O – остальное [1]. Подобные отходы образуются на станциях обезжелезивания таких городов, как Стрежевой, Кедровый и других населенных пунктов Томской области, потребляющих питьевую воду из подземных источников с большим содержанием железа и марганца. Применяемые технологии получения пигментов из отходов водоподготовки (ОВП) многостадийны, экологически не безопасны и требуют значительных энергозатрат [1]. Существенное снижение энергозатрат может быть достигнуто при плазмохимической переработке ОВП с добавлением горючих отходов (3500 т/год) производства метанола (ГОПМ), имеющих следующий состав: 50–70 % CH_4O; 2,6–5,3 % C_2H_6O; 2,5–4,7 % C_3H_8O и другие высшие спирты, вода – остальное [2]. Совместная плазмохимическая переработка этих отходов в виде шламоорганических суспензий приведет не только к значительному снижению экологической нагрузки на окружающую среду в регионе, но и позволит получать дешевые пигменты, которые могут быть использованы предприятиями региона для изготовления конкурентноспособной промышленной продукции и товаров народного потребления (защитные и противопригарные краски, объемно-окрашенные строительные изделия и др.).

Жидкими горючими композициями считают композиции с низшей теплотворной способностью не менее 8,4 МДж/кг [2]:

$$Q_{\text{н}}^{\text{C}} = \frac{(100 - \text{W} - \text{A})\,Q_{\text{н}}^{\text{C}}}{100} - \frac{2{,}5\text{W}}{100},$$

где $Q^{c}_{н}$ – низшая теплотворная способность горючего компонента композиции, МДж/кг; W и A – содержание соответственно воды и негорючих минеральных веществ в композиции, %; 2,5 – скрытая теплота испарения воды при 0 °C, МДж/кг.

В результате проведенных расчетов определена оптимальная по составу шламоорганическая суспензия с максимальным содержанием ОВП, имеющая $Q^{н}_{р} \approx 8{,}4$ МДж/кг: ШОС-1 (17,5 % ОВП: 82,5 % ГОПМ).

Для определения оптимальных условий процесса проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов совместной плазмохимической переработки ОВП и ГОПМ в виде композиции ШОС-1.

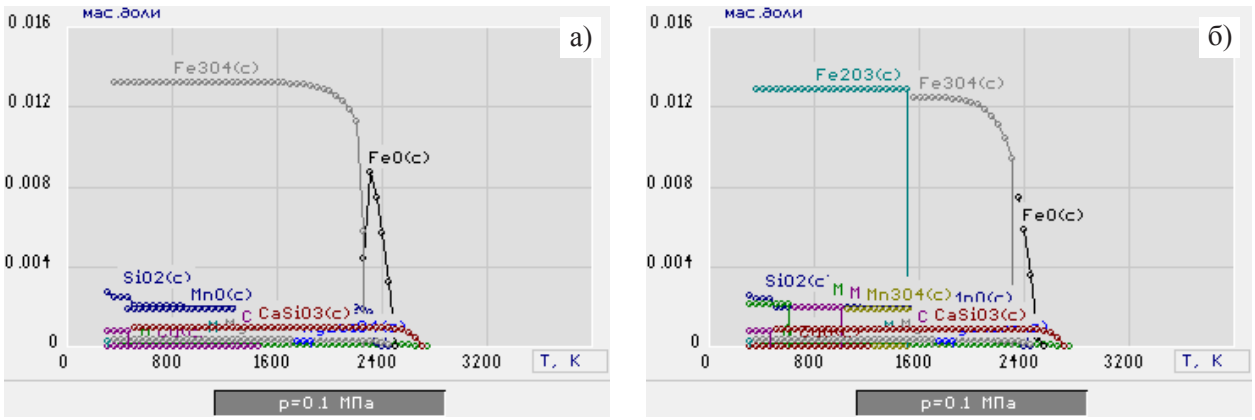


Рис. 1. *Влияние температуры на равновесный состав конденсированных продуктов плазмохимической переработки ШОС-1 в воздушной плазме при массовой доле воздуха 82 % (а) и 83 % (б)*

Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), широком диапазоне температур (300–4000) К и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10–90)%. Для расчётов использовалась лицензионная программа «TERRA». На рисунке 1 показано влияние температуры на равновесный состав конденсированных продуктов плазмохимической переработки отходов в виде композиции ШОС-1 при массовой доле воздуха 82% (а) и 83% (б).

Из анализа равновесных составов следует, что основными продуктами в конденсированной фазе являются простые и сложные оксиды металлов включая магнитный оксид железа Fe_3O_4(с) (рис. 1а) или немагнитный оксид железа Fe_2O_3(с) (рис. 1б).

По результатам проведенных исследований могут быть рекомендованы для практической реализации совместной плазменной переработки ОВП и ГОПМ в воздушной плазме следующие условия: состав композиции ШОС-1 (17,5% ОВП: 83,5% ГОПМ); массовое отношение фаз (82% воздух:18% ШОС-1); температура 1500±100 К.

Список литературы

1. *Патент 2471836 РФ. МПК C09C1/24. Способ получения железооксидных пигментов / Л.В. Герб, О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова, О.Ю. Гончаров. Заявлено 23.06.2011; Опубл. 10.01.2013, Бюл.– №1.– 6с.*
2. *Власов В.А., Каренгин А.Г., Каренгин А.А., Шеховцова А. П. // Известия вузов. Физика, 2014.– Т.57.– №3/3.– С.87–90.*

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ БЕЛОГО И ЖЕЛТОГО ФОСФОРА

А.З. Миндубаев
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с., доцент Д.Г. Яхваров

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова 8, mindubaev@iopc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Белый фосфор (и его модификация технической чистоты желтый фосфор) P_4 является одним из самых опасных промышленных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, это крупнотоннажный продукт химической промышленности. Несмотря на запрет, применяется он и в военных целях. Но элемент фосфор обладает важным качеством. Являясь в виде простого вещества сильнейшим ядом, в окисленном состоянии (фосфорная кислота и её производные) он незаменим для всех форм жизни, являясь биогенным макроэлементом. С учетом этого, потенциал биодеградации белого фосфора велик. Главное преимущество от реализации нового способа – обеспечение экологической безопасности без использования агрессивных химических веществ и жестких физических факторов (давление, температура).

Нами впервые произведены посевы микроорганизмов в культуральную среду, содержащую белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В данной среде микроорганизмы (плесневые грибы и стрептомицеты) нормально развиваются и не испытывают дефицит фосфора. Это первый задокументированный пример включения белого фосфора в природный круговорот данного элемента. Самая высокая концентрация достигает превышения предельно допустимой концентрации белого фосфора в сточных водах в пять тысяч раз, а в водах бытового и хозяйственного назначения – в сто миллионов раз [1]!

Из брусков белого фосфора были выделены жизнеспособные споры плесневого гриба *Aspergillus*, по отношению к которому P_4 не проявляет токсические свойства. Ему мы присвоили номер штамма АМ1.

Список литературы

1. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Яхваров Д.Г. // Природа, 2017.– №5.– С.29–43.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Л. Новикова
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, furia.08@mail.ru

Исследование работы очистных сооружений говорит о недостаточной очистке от биогенных веществ, в том числе азотсодержащих, что объясняется ухудшением характеристик сточных вод, поступающих на очистку, устареванием и изношенностью очистного оборудования и несвоевременной корректировкой технологического режима. В данное время существуют различные методы очистки сточных вод. Поступление в природную среду с недоочищенными сточными водами биогенных веществ в концентрациях, превышающих ПДК, вызывает загрязнение как водной среды, так и почвы. В связи с этим, актуальными становятся мероприятия по снижению содержания биогенных элементов в сточных водах.

Одним из недорогостоящих и простых в использовании вариантов очистки сточных вод считается фильтрование воды через различные сорбенты. Перспективным материалом для очистки сточных вод следует считать природные минералы (цеолиты). Цеолиты – распространенное, легкое в использовании и недорогое минеральное сырье, обладающее различным спектром свойств, таких как физические, физико-химические, адсорбционные и ионообменные свойства. Цеолиты можно модифицировать и регенерировать, и поэтому сфера их использования достаточно велика [1–2].

Целью данной работы являлось изучение очистки сточных вод от соединений азота. В качестве фильтрующей загрузки был использован природный минерал – цеолит. В данной работе был использован сахаптинский цеолит. Исследования проводились в динамических условиях при скорости пропускания воды через фильтр 8 мл/мин. Для первого опыта был приготовлен модельный раствор хлористого аммония с концентрацией ионов аммония 20 мг/л с использованием водопроводной воды. Фильтр предварительно отмыли дистиллированной водой и пропускали через него раствор.

Для дальнейших исследований цеолит был переведен в натриевую форму пропусканием через фильтр 10%-го раствора хлористого натрия, что способствовало насыщению цеолита обменными ионами натрия.

Во втором опыте модельный раствор хлористого аммония с концентрациями ионов аммония 5 мг/л и 2,5 мг/л был приготовлен с использованием дистиллированной воды. Результаты представлены на рис. 1 и в таблице 1.

Таблица 1. Кинетика сорбции ионов аммония сахаптинским цеолитом (70 гр сорбента/800мл фильтрата)

Концентрация хлористого аммония мг/л	2,5	5,0	20,0
Степень сорбции %	42,5	91,0	69,4

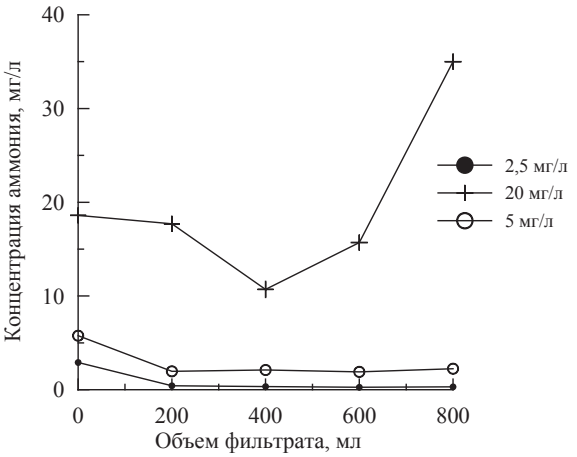


Рис. 1. *Зависимость концентрации ионов аммония от объема отфильтрованного раствора*

Исследование сорбции ионов аммония сахаптинским цеолитом показало, что максимальная степень сорбции достигнута для модельного раствора с концентрацией 5 мг/л и составила 91%. В дальнейшем необходимо отделить загрязнения от цеолита с последующей переработкой всех компонентов. Цеолит и загрязнители можно использовать для обогащения бедных почв.

Список литературы

1. *Спирин Э.К. Теоретические основы защиты окружающей среды [Электронный ресурс] / Э.К. Спирин, Н.Ю. Луговцова.– Юрга: ЮТИ ТПУ, 2010.– 1 эл. опт. диск (CD-ROM).*
2. *Залетова Н.А. Глубокое удаление азота и фосфора из сточных вод // Жилищное и коммунальное хозяйство, 1993.– №7.– С.38–40.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ БИТУМОВ

Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, А.А. Фирсин, А.Х. Тимиргалиева
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Т.Н. Юсупова

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова 8, arbuzov@iopc

На сегодняшний день до 70% выпускаемых в России битумов не соответствуют по качеству требованиям современного рынка. Одним из путей решения этой проблемы является введение в состав битумов полимерного модификатора [1]. В качестве модификаторов битума широкое распространение получили полиолефины, такие как полиэтилен и полипропилен [2]. С экологической точки зрения, использование вторичных полимеров в качестве модификаторов битумов является хорошим способом утилизации пластиковых отходов. Причем полученные данным способом битум-полимерные композиции (БПК) не уступают по качеству БПК, модифицированным чистыми полимерами. Также это может быть интересно с экономической точки зрения, принимая в расчет низкую стоимость вторичных полимеров [3].

В данной работе изучены пластические свойства и структура БПК на основе битума БНК 40/180 (ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»). Температура размягчения битума составляет 42 °С, температура хрупкости –25 °С, пенетрация при 25 °С 160 • 0,1 мм. В качестве полимерного модификатора использован вторичный полиэтилен (ПЭ) с температурой плавления 128 °С и энтальпией плавления 83 Дж/г. БПК приготовлены перемешиванием расплава битума и полимера с использованием двух лопастной Z – образной мешалки при температуре 180 °С и скорости вращения 420 об/мин в течение 8 часов. Содержание полимерного модификатора в составе БПК варьировалось в пределах от 1 до 13 % масс.

При увеличении содержания ПЭ температуры размягчения и хрупкости БПК увеличиваются до 114 °С и –5 °С, соответственно, а пенетрация уменьшается до 34 • 0,1 мм. Изменение температуры размягчения описывается уравнением:

$$T_р = –0,1\omega_{ПЭ}^3 + 1,6\omega_{ПЭ}^2 – 0,2\omega_{ПЭ} + 42,$$

где $T_р$ – температура размягчения ПБК (°С), $\omega_{ПЭ}$ – массовая доля полиэтилена (% масс). Коэффициент достоверности аппроксимации данного уравнения $R^2 = 0,99$. Изменение температуры хрупкости имеет более сложный характер. При увеличении концентрации введённого ПЭ от 0 до 3 % масс. температура хрупкости снижается с –25 до –27 °С, при дальнейшем увеличении концентрации повышается. При этом наиболее резкий скачок (с –20 до –5 °С) наблюдается при увеличении концентрации ПЭ с 5 до 7 % масс. Изменение пенетрации (П) в концентрационном интервале от 1 до 9 % масс. описывается линейным уравнением:

$$П = –12,7\,\omega_{ПЭ} + 166.$$

Коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 0,99$. При дальнейшем увеличении концентрации введенного ПЭ пенетрация изменяется незначительно.

С использованием метода оптической микроскопии установлено изменение структуры БПК при увеличении содержания в них ПЭ. Этот метод позволяет визуально оценить распределение и рассчитать долю полимер-обогащенной фазы (ПОФ), которая на микрофотографиях БПК фиксируется в виде светлых участков. Она содержит полимер и адсорбированные им битумные компоненты. В интервале концентраций от 1 до 5 % масс. полимерная фаза диспергирована в битуме в виде отдельных частиц, при увеличении концентрации ПЭ размер частиц и доля ПОФ увеличивается. При этом если для БПК с содержанием ПЭ 1 % масс. доля ПОФ

составляет около 2%, то для БПК с содержанием 5 %масс. ПЭ – около 50%. При содержании ПЭ 7 %масс. и выше происходит инверсия фаз, т.е. ПОФ становиться непрерывной, на её долю приходиться более 85%. Величина набухания вторичного ПЭ в компонентах битума, которая определяется как отношение количества ПОФ к количеству введенного ПЭ, равняется 10. Следует отметить, что для первичных ПЭ этот показатель существенно ниже [1].

В ходе работы на основе статистической обработки экспериментальных данных определены уравнения изменения пластических свойств (температуры размягчения, пенетрации) БПК при увеличении концентрации вторичного ПЭ. Установлена концентрация ПЭ (7 %масс.), при которой происходит обращение фаз БПК, и, как следствие, резкое увеличение температуры хрупкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10011).

Список литературы

1. *Lesueur D. // Advances in Colloidal and Interface Science, 2009.– V.145.– P.42–82.*
2. *Garcia-Morales M., Partal P., Navarro F.J. et al. // Fuel, 2004.– V.83.– P.31–38.*
3. *Fuentes-Audern C., Sandoval J.A., Jerez A. et al. // Polymer Testing, 2008.– V.27.– P.1005–1012.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И УГОЛЬНОГО НЕДОЖОГА ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

И.А. Перминова
Научный руководитель – инженер И.О. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, irina.permiova.99@gmail.com

Сегодня в России зарегистрированы более 7 500 электростанций, из них более 2 500 – тепловые электростанции [ТЭС], более 200 – атомные [1]. При этом ТЭС вырабатывают 67% потребляемой электрической мощности [2]. Ежегодно только в России образуется более 300 млн. т. зольных отходов производства, в частности, на золоотвале №2 Северской ТЭС размещено около 20 млн. т. Для хранения данных отходов строятся золоотвалы, занимающие значительную площадь, из них более 115 переполнены.

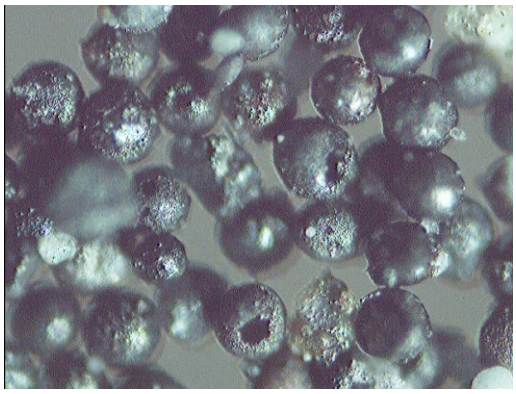
Кроме того, отвалы пылят, что оказывает негативное влияние как на экологию в целом, так и на здоровье людей, проживающих вблизи. Атмосферные осадки, просачиваясь сквозь золу, частично растворяют минеральный остаток, вызывая загрязнение земель и подземных вод. Таким образом, золошлаковые отходы [ЗШО] прямо или косвенно оказывают влияние и на жизнь человека.

Структурно ЗШО от факельного сжигания Кузбасских углей содержат шлак размерами от 100 до 5 мм, шлаковый песок от 5 до 0,5 мм и золу (частицы <0,5 мм) в качестве основной массы (до 65–70%). Зола Северской ТЭС содержит до 12–15% угольного недожога (недогоревшего молотого угля) и до 10–12% магнетита (оплавленных черных шариков окисла железа). Оставшаяся большая часть золы – это масса шарообразных или округлых частиц разных цветовых оттенков (так называемая тонущая алюмосиликатная микросфера). Все эти компоненты представляют интерес для возможного промышленного применения.

Целями данной работы являются: 1) рассмотрение структуры угольного недожога и магнетита; 2) опробование гидродинамических способов их выделения из золы.

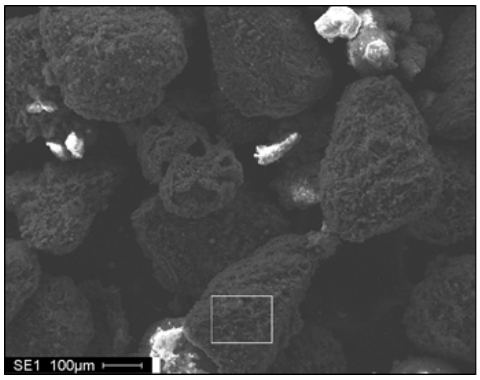
Работа выполнена летом 2017 года на Северском золоотвале. Извлечение указанных продуктов основано на разнице в плотностях частиц угольного недожога и магнетита от основной массы золы (алюмосиликатных частиц). В работе опробованы гидроциклон для выделения магнетита и винтовой сепаратор для разделения магнетита и недожога. Выход концентратов определялся мной на кафедре ОХТ.

С помощью электронного микроскопа получены фотографии исходной золы и концентратов недожога и магнетита. Одновременно в лаборатории ТГУ выполнены рентгеноспектральный микроанализ частиц недожога и фазовый анализ



Содержание фаз (мас.%) по РФА
SiO_2 – 2; Al_2O_3 – 13; Fe_2O_3 – 8;
Fe_3O_4 – 7; $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – 8;
$Ca(Mg,Fe)5Si_8O_{22}(OH)_2$ – 12;
$Ca_{2,3}Mg_{0.8}Al_{1,5}Fe_{8.3}Si_{1,1}O_{20}$ – 20;
$CaAl_2SiO_6$ – 8; $KAlSi_2O_6$ – 3;
$CaSO_4$ – 7; $CaSO_3$ – 12.

Рис. 1. *Магнетитовый концентрат*



Element	Wt %	At %
CK	90,98	94,63
OK	04,87	03,80
AlK	01,26	00,58
SiK	01,35	00,60
CaK	00,45	00,14
FeK	01,10	00,24
Matrix	Correction	ZAF

Рис. 2. *Угольный недожог*

частиц магнитного концентрата.

Установлено, что с помощью гидроциклона получен концентрат с содержанием магнетита 28,8% при среднем содержании его в исходной золе 11%.

Четырехвинтовой сепаратор показал возможность разделения магнетитового концентрата и угольного недожога. При этом содержание магнетита во внутренней струе сепаратора повышается до 19,6, а угольного недожога до 17,6% во внешней струе.

Результаты указывают на перспективность увеличения числа ступеней разделения для повышения качества концентратов.

Список литературы

1. *Smart energy summit / Industry buildings cities (2018), Каталог электростанций России // Портал "Energy base" (https://energybase.ru/power-plant/index?page=382).– Просмотрено 21.02. 2018.*
2. *В.К. Гаак, В.М. Лебедев, М.С. Шерстобитов (2017) Проблемы использования золошлаковых материалов тепловых электростанций // Омский научный вестник, 2017.– №2 (152).*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГУМИНОВОГО СОРБЕНТА НА СТАДИИ ДООЧИСТКИ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Д.С. Платонова, Н.А. Белых
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.Н. Адеева

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55а, daria_platonova@list.ru

Обезвреживание сточных вод промышленных предприятий от различных загрязнителей остается актуальной природоохранной задачей. Несмотря на то, что в настоящее время имеется большое разнообразие различных сорбционных материалов, например активированные угли, ионообменные смолы и другие природные вещества продолжаются работы по созданию высокоэффективных, недорогостоящих, доступных для предприятий промышленности сорбентов. Одним из перспективных направлений в области создания сорбционных материалов с заранее заданными свойствами является получение их путем модифицирования неорганических веществ органическими соединениями [1], содержащими функциональные группы, т.е. разработка органоминеральных сорбентов. Органоминеральные сорбенты имеют преимущества перед ионообменными смолами, т.к. сочетают в себе свойства минеральной подложки, такие как ненабухаемость, механическая прочность и нанесенного органического вещества, которое благодаря функциональным группам, придает сорбенту способность извлекать ионы металлов и органические вещества из водных растворов.

В качестве сырьевого источника для получения органоминерального сорбента может выступить сапропель – природное сырье (озерный ил), имеющийся в Российской Федерации повсеместно.

При синтезе органоминерального сорбента из сапропеля будет достигнуто комплексное использование сырья – как минеральной составляющей сапропеля, содержащей силанольные группы, так и органической – гуминовых кислот, которые содержат различные функциональные группы: карбоксильные, фенольные, гидроксильные, аминные и множество других [2].

В нашей работе способ получения органоминерального гуминового сорбента заключается в нанесении предварительно выделенных гуминовых кислот из сапропеля [3] на минеральную подложку, полученную обжигом оставшейся части сапропеля после выделения гуминовых кислот. В качестве промежуточного вещества, обеспечивающего иммобилизацию гуминовых кислот на минеральной подложке, предлагается использовать полигексаметиленгуанидин (ПГМГ). Закрепление слоя ПГМГ на поверхности термически обработанной минеральной части сапропеля происходит за счет взаимодействия свободных силанольных групп подложки с аминогруппами ПГМГ, а гуминовых кислот на поверхности модифицированной подложки – за счет образования большого количества водородных связей между свободными аминогруппами ПГМГ и гидроксильными группами гуминовых кислот.

Установлено, что на 1 г минеральной подложки, полученной из сапропеля, закрепилось 12% полигексаметиленгуанидина и 3% гуминовых кислот, предварительно выделенных из сапропеля.

Органоминеральный сорбент из сапропеля испытан на стадии доочистки сточных вод ОАО «Омское производственное объединение «Радиозавод им. А.С. Попова» (Релеро). Очистные сооружения радиозавода работают по принципу нейтрализации сточных вод известью при pH 8–9. В силу специализации предприятия, имеющего несколько гальванических цехов, поступающие на внутризаводские очистные сооружения воды содержат ионы тяжелых металлов, мг/л: ионы меди – 0,140, ионы цинка – 0,050. Как видно, в сточной воде, уже прошедшей очистные сооружения предприятия и подлежащей сбросу превышены показатели ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов. Концентрация ионов меди составляет 140 ПДК, а цинка – 5 ПДК.

Процесс доочистки сточных вод органоминеральным сорбентом проведен при непрерывном перемешивании в статическом режиме при соотношении т : ж = 1 : 40 и продолжительности контакта 3 часа. Концентрации ионов тяжелых металлов в сточной воде после доочистки органоминеральным сорбентом находятся ниже предела обнаружения, т.е. чувствительности ме-

тодики (для ионов меди – 0.02 мг/л, для ионов цинка – 0.001 мг/л). Степень очистки составила 100 %.

Таким образом, органоминеральный сорбент из сапропеля эффективен при доочистке сточных вод радиозавода от ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ договор № 16-45-550511/17 от 5 мая 2017 г.

Список литературы

1. *Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина.– М.: Физматлит, 2003.– 592с.*
2. *Перминова И.В., Жилин Д.М. Гуминовые вещества в контексте зеленой химии. Зеленая химия в России.– М.: Изд-во МГУ, 2004.– С.146–162.*
3. *Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С., Диденко Т.А. // Бутлеровские сообщения, 2013.– Т.34.– №6.– С.65–69.*

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ВБЛИЗИ КРУПНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С РАЗВИТОЙ АВТОТРАНСПОРТНОЙ СЕТЬЮ

Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, Д.С. Тупикова, В.В. Сучков
Научный руководитель – д.фарм.н., директор НИИ гигиены и экологии человека О.В. Сазонова

Самарский государственный медицинский университет
443099, Россия, г. Самара, ул. Чапаевская 89, info@samsmu.ru

Предприятия нефтеперерабатывающей отрасли относятся к предприятиям первого класса опасности и являются одними из крупнейших источников загрязнения окружающей среды [3]. К крупным нефтяным регионам относится Самарская область. Нефтехимический комплекс области насчитывает более 60 крупных и средних предприятий, которые в основном сконцентрированы в нескольких городских округах (Самара, Тольятти, Новокуйбышевск, Сызрань) [1]. Для защиты здоровья населения от вредного воздействия выбросов промышленных предприятий создаются санитарно-защитные зоны (СЗЗ). Установлены ориентировочные размеры СЗЗ в зависимости от класса опасности предприятий, однако они могут сокращаться с учетом содержания выбросов в атмосфере [3]. В связи с этим часто на территории ориентировочной СЗЗ расположены жилые застройки, поэтому антропогенное загрязнение прилегающих к предприятиям участков может носить смешанный характер, в частности, под воздействием выхлопов автотранспорта.

Целью исследования являлось изучение накопления химических веществ в почве вблизи нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Почвенный покров был выбран в качестве объекта исследования, так как он обладает низкой способностью к разбавлению примесей и является индикатором длительного антропогенного загрязнения.

Пробы почвы отбирали в 2017 г. в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 на территории СЗЗ Куйбышевского НПЗ (КНПЗ) на расстоянии 200, 600 и 1000 м от завода. В общей сложности было отобрано 25 проб. Исследования образцов почвы проводили на содержание Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, As, нефтепродуктов, бенз(а)пирена, формальдегида, поверхностно-активных веществ (ПАВ), фенолов в соответствии с действующими методиками [2, 4, 5].

В почве на территории СЗЗ КНПЗ присутствовали все определяемые металлы и мышьяк. Содержание Hg, Cd, Pb, Cu находилось в пределах предельно допустимой концентрации (ПДК). Превышение ПДК для As было обнаружено в 1 пробе (1,3 ПДК), для Zn – в 6 пробах (максимальное превышение 6,8 ПДК, среднее превышение 2,0 ПДК).

Максимальное накопление Hg, Cd, Pb, Cu наблюдали на расстоянии до 700 м от завода, однако, следует отметить, что границы ориентировочной СЗЗ (1000 м) не совпадают с границами расчетной СЗЗ. При более детальном анализе обнаружено, что содержание большинства металлов и мышьяка в почве было выше в точках

отбора проб вблизи крупных автодорог или автомобильных стоянок по сравнению с точками, расположенными вблизи небольших улиц. Разница была статистически достоверна для Hg и Cu.

Содержание нефтепродуктов во всех пробах превышало региональное фоновое значение (50 мг/кг) в среднем в 6,38 раз. Содержание бенз(а)пирена в 64 % образцов превышало ПДК в среднем в 10,5 раз. Концентрация формальдегида в почве превышало ПДК (7 мг/кг) в 3 образцах, при этом среднее превышение составило 2,9 ПДК. Средняя концентрация фенолов в почве составляла 17,92 мг/кг. Дополняло картину антропогенного загрязнения повсеместное распространение поверхностно-активных веществ (ПАВ). При изучении зависимости содержания нефтепродуктов, бенз(а)пирена, формальдегида, ПАВ и фенолов от близости к крупным автомагистралям также была обнаружена корреляция между этими параметрами ($p < 0,05$).

Сопоставляя полученные данные по бенз(а) пирену и нефтепродуктам с данными для почвы Самары, где эти показатели были ниже, можно предположить, что вблизи крупных автодорог около КНПЗ влияние оказывают и промышленные выбросы, и выхлопы автотранспорта.

Таким образом, санитарно-гигиеническое состояние почвы КНПЗ является неудовлетворительным. Основными загрязнителями почвы являются нефтепродукты, бенз(а)пирен, мышьяк, цинк, формальдегид.

Список литературы

1. *Зевайкина А.Н. // Вестник СамГУ, 2012.– Т.98.– №7.– С.117–124.*
2. *Методы контроля. Химические факторы. Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии. Методические указания: МУК 4.1.1956-05.*
3. *СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 «Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов».*
4. *ФР. 1.31.2002.00595 Методика выполнения измерений массовой концентрации подвижных форм тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях и осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии.*
5. *ISO 18287:2006 "Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)" (app. ISO/TC 190/SC 3, published on 15.01.2006).*

К ВОПРОСУ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Л.Е. Сливинская

Научный руководитель – д.т.н, доцент С.В. Степанов

Самарский государственный технический университет
Академия строительства и архитектуры
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 133, sgasu@samgasu.ru

Промышленное производство является одним из источников загрязнения водных объектов. Мясное производство не исключение, причем эти отходы представляют серьезную опасность для среды обитания. Производство мясопереработки заключается в убое скота, переработке туш на мясо и на такие продукты, как: колбасу, копчености, и т.п. После того, питьевая вода загрязняется отходами и потерями производства, превращается в сточную воду и отводится в канализационную систему промышленного предприятия [1].

Стоки мясоперерабатывающих заводов, можно разделить на пять основных потоков: жирсодержащие; навоз содержащие; каныгосодержащие; сточные воды санитарной бойни, карантина и изолятора; остальные сточные воды. Характеристики стоки мясокомбинатов сильно разнятся, это обусловлено разной технологией производства. Так, сточные воды цехов по выращиванию скота характеризуются высоким содержанием азота и взвешенных веществ, а сточные воды мясоперерабатывающих предприятий отличаются высокими концентрациями

Таблица 1.

Концентрации загрязнений, мг/л	Цех по выращиванию скота	Убойный цех	Цех по переработке
Жиры	50–100	800–1200	1200–2500
Взвешенные вещества	3000–6000	1200–2500	1000–2000
Фосфаты	20–40	30–50	50–70
БПК5	2500–7000	1500–3500	800–2500
ХПК	3000–10000	2000–7000	1500–5000
pH	7,5–8,0	5,0–8,0	6,5–7,5

органических загрязнений, жиров и фосфатов. Характеристики стоков мясокомбинатов сильно разнятся, это обусловлено разной технологией производства. Например, стоки цехов по выращиванию скота характеризуются высоким содержанием азота, а стоки мясоперерабатывающих предприятий отличаются высокими концентрациями органических загрязнений, жиров и фосфатов. Качественные характеристики производственных сточных вод от различных цехов мясной промышленности представлены в таблице.

Основной особенностью очистки навозосодержащих стоков – это установка сепаратора навоза, который работает по принципу пресса, в результате чего навозный сток разделяется на две фракции – твердая фракция, которая направляется на утилизацию и жидкая, которая идет на дальнейшую очистку.

Напорная флотация-основной метод очистки стоков. Для повышения степени очистки стока рекомендуется ввод коагулянта и флокулянта [2]. Образующийся в процессе флотации флотошлам удаляется из флотокамер при помощи скребкового механизма. Осветленные сточные воды после применения механических и физико-химических методов очистки направляются на сооружения биологической очистки.

Для биологической очистки сточных вод мясной промышленности используются аэротенки с механической аэрацией или аэротенки – смесители с пневматической аэрацией и вторичные отстойники [3].

Выводы

1. Установлены качественные характеристики стоков различных цехов мясной промышленности. Для цехов по выращиванию скота концентрации загрязнений колеблются по ХПК от 3000 до 10000 мг/л, по БПК5 от 2500 до 7000 мг/л, по жирам от 50 до 100 мг/л, по взвешенные веществам от 3000 до 6000 мг/л. Для убойных цехов концентрации загрязнений варьируют по ХПК от 2000 до 7000 мг/л, по БПК5 от 1500 до 3500 мг/л, по жирам от 800 до 1200 мг/л, по взвешенным веществам от 1200 до 2500 мг/л. Исходные концентрации загрязнений в сточных водах цехов по переработке мясной продукции следующие: ХПК от 1500 до 5000 мг/л, БПК5 от 800 до 2500 мг/л, жиры от 1200 до 2500 мг/л, взвешенные вещества от 1000 до 2000 мг/л.
2. Для очистки стоков мясной промышленности необходимо применять локальную очистку, основным методом является реагентная напорная флотация.

Список литературы

1. *Мацнев А.И. Водоотведение на промышленных предприятиях // М.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1964.– 184с.*
2. *А.К. Стрелков, Ю.А. Егорова Сравнительный расчет экономической эффективности коагуляционной водообработки реагентом «ПОХА», «Аква-Аурат ТМ30» и сульфатом алюминия техническим на НФС-1 за 2009–2010 гг./ // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 69-й Всероссийской научно- технической конференции / СГАСУ.– Самара, 2012.– С.255–257.*
3. *Н.И. Лихачев, И.И. Ларин, С.А. Хаскин и др.; Под общ. ред. В.Н. Самохина. Канализация населенных мест и промышленных предприятий / 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Стройиздат, 1981.– 639с.*

ИЗУЧЕНИЕ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Т.И. Солодкова, И.В. Мартемьянова, Г.Д. Вачадзе
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник Е.В. Плотников

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

Исследована возможность использования адсорбента на основе природного кальцита и цеолита для извлечения основного водного микробиологического поллютанта – бактерий *Escherichia Coli* из модельной суспензии. Показаны удовлетворительные сорбционные свойства природных минералов при микробиологической очистке воды, а также перспективы его модификации и использования в качестве адсорбента.

Введение

Доступ к чистой питьевой воде является одним из ключевых факторов здоровья населения. В настоящее время известно множество способ водоочистки, среди которых наиболее широко используются сорбционные методы [1, 2]. В этой связи изучение новых адсорбентов представляется актуальной задачей.

Основным санитарным микробиологическим параметром является наличие бактерий группы кишечной палочки. Поэтому изучение эффективности микробиологических адсорбентов по уровню извлечения бактерий *E. Coli* представляется наиболее оправданным.

В данной работе проведено исследование гидродинамических свойств и фильтровальных характеристик сорбционного материала, на основе природного кальцита. Следует отметить, что данный материал является доступным с экономической точки зрения.

Материалы и методы исследования

В работе использовались фильтровальные модули с размером фракций сорбента от 0,1 до 1,0 мм. В эксперименте была использована фракция 0,1–0,5 мм, выбор обусловлен тем, что сочетает низкое гидродинамическое сопротивление и приемлемый уровень очистки.

Фильтрованный модуль представляет собой стеклянную трубку (d = 8 мм, l = 150 мм), плотно заполненную адсорбентом, масса загрузки фильтра 9 гр.

Для испытаний на микробиологическую чистоту готовилась модельная суспензия бактерий *E. Coli* на водопроводной воде, отстоянной для удаления растворенных летучих компонентов. В воду вносили энокулят для получения конечной концентрации бактерий 5×10^7 КОЕ/мл. Полученная суспензия прокачивалась через фильтр при помощи перистальтического насоса.

Результаты и их обсуждение

В таблице показана эффективность извлечения микробиологических загрязнений из модельной суспензии в динамических условиях. Стоит отметить, что фильтр с загрузкой из кальцита показывает приемлемые характеристики лишь на начальных этапах фильтрации. Стерильный уровень очистки воды от микробиологических загрязнителей удалось получить только в образцах проб первых 150 мл фильтрата. Последующие порции показывали постепенное повышение концентрации бактерий. Пробы фильтрата, полученные после 500 мл, содержали концентрации бактерий лишь вдвое меньшей, чем исходная суспензия.

Сравнительная оценка степени извлечения микробиологических загрязнений из водных сред природным цеолитом (известным и широко используемым сорбционным материалом) показала схожие результаты. Однако, данные материалы в изученном спектре фракций не обеспечивают очистку воды до приемлемых ги-

Таблица 1. Оценка степени извлечения микробиологических загрязнений из водных сред природным кальцитом. Исходная концентрация 5×10^7 КОЕ/мл

Объем пробы, мл.	Время отбора пробы, мин.	Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл.
10	5	Стерильно
150	80	Стерильно
400	150	$7{,}85\times10^4$
500	165	3×10^7

гиенических показателей при объеме фильтрации свыше 150 мл.

Выводы

Изучены сорбционные, физико-химические и гидродинамические характеристики фильтровального материала на основе природного кальцита для извлечения микробиологических загрязнений. Показано, что у исследованных минералов есть определенные перспективы в качестве сорбентов очистки воды от бактерий, однако, необходимы модификация поверхности и оптимизация фракционного состава. Полученные результаты потвердели возможность эффективного использования природных минералов, в качестве основы для сорбционных материалов.

Список литературы

1. *Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды /А.Д. Смирнов.– Л.: Химия, 1982.– 168с.*
2. *E. Plotnikov, I. Martemianova, D. Martemianov, S. Zhuravkov, T. Kan, O. Voronova. The study of surface parameters and sorption properties of aerated concrete-based sorbents for water purification from E.Coli bacteria // Journal of Materials and Environmental Science, 2016.– 7 (11).– 3944–3948.*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

К.О. Степанова
Научный руководитель – к.т.н., доцент К.Г. Земляной

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, kristina-stepanova-2014-1994@mail.ru

В современных условиях реализация концепции «инновации для экономического развития – IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые, безотходные инновационные технологии.

Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов [1–5].

Настоящая статья посвящена важным технологическим вопросам комплексного использования техногенного и природного глиноземного сырья с целью извлечения ценных компонентов, при одновременном решении экологических проблем.

Целью работы было определение оптимальных параметров выщелачивания (концентрации выщелачивающего агента, времени и температуры выщелачивания) для каолинсодержащих отходов промышленности.

Технологически процесс реализован по этапам:

1) Удаление влаги – сушка исходного сырья при 110 °C;

2) Помол в шаровой мельнице;

3) Гранулирование помолотого сырья с добавлением 10% р-р H_2SO_4 до гранул размером не более 5–7 мм;

4) Обжиг гранул при температуре 600–650 °C;

5) Сернокислотное выщелачивание сырья по реакции:

$$Al_2O_3 \times 2SiO_2 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + H_2O$$

6) Сливание растворов и промывание осадка;

7) Сушка и термообработка полученного осадка.

В работе экспериментально определено, что при предлагаемой технологии мы получаем следующие результаты, таблица 1.

По результатам протокола эмиссионно спектральным анализом с индуктивно-связной плазмой каолина, мы получили данные по анализу порошка и раствора. В порошке содержится, больше всего следующих компонентов 25,2% Al_2O_3 и SiO_2 71,6%. В растворе Al_2O_3 24317,8 мг/л, B_2O_3 77,2 мг/л, CaO 208,4 мг/л, Fe_2O_3 293,5 мг/л, K_2O 429,4 мг/л, MgO 123,7 мг/л, Na_2O 74,1 мг/л, SO_3 139065,4 мг/л, SiO_2 155,5 мг/л.

Таблица 1. Данные по выщелачиванию исследуемого материала

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H_2SO_4, мас.%	100	50	30	30	25	15	25	25	25
t, мин	60	60	60	60	60	60	40	50	120
Осадок, г	45	44	48	42	42	44	51	50	43

Получение $Al(OH)_3$ из р-ра $Al_2(SO_4)_3$:

1) Смешение каолинита с водой

2) Пульпа до «живой температуры» 30–40 °C, (pH = 4)

3) Смешение аммиака с водой в соотношении 1 : 2

4) Смешение полученного р-ра с пульпой. pH должно дойти до 8.

5) Нагрев до 90 °C.

Осаждение $Al(OH)_3$

1) Осаждение гидроксида алюминия из раствора основного сульфата алюминия нейтрализацией в непрерывном режиме водным раствором аммиака – NH_4OH.

2) Полученны при определенных условиях: значениях pH = 3,7 при температуре 60 °C

3) Осадок отфильтровывается, промывается, сушится и прокаливается при температуре 500–550 °C.

Экспериментальные исследования показали, что наиболее лучшим процентным содержанием H_2SO_4 является 25% и время потраченной на процесс выщелачивания 60 минут, несмотря на то что при 120 минутах выпадает осадка меньше, но ухудшается производительности нашей установки.

Показана возможность разработки технологии, на основе сырья уральского региона при использовании метакаолинита для получения из сульфата алюминия чистого оксида алюминия, что позволит создать энерго- и ресурсоэффективную технологию получения высокочистых порошков Al_2O_3, обладающего высоким уровнем физико-механических свойств.

Список литературы

1. *Панов Д.С., Логинова И.В. Изучение комплексной переработки красных шламов с выделением скандиевого концентрата // Наследие В.И. Вернадского, 2009.– №9.– С.253.*
2. *Распопов Д.С., Корнеев В.П., Аверин В.В., Зиновьев Д.В. Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов, 2013.– №1.– С.41–45.*
3. *Будон С.В., Ибрагимов А.Т., Михайлова О.И., Медведев В.В. Гидрохимическая переработка красных шламов АО «АЛЮМИНИЙ КАЗАХСТАНА» // Записки Горного института, 2013.– Т.202.– С.44–47.*

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ВОДЕ НА ПРИМЕРЕ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА

А.С. Торопов

Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор Л.П. Рихванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, torop990@gmail.com

Техногенные радионуклиды могут содержаться в значимых количествах в поверхностных водных объектах Семипалатинского испытательного полигона (СИП) и представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, перемещаясь за территорию площадок испытаний. В особенности стоит принимать во внимание продолжительность распада трансурановых элементов, период полураспада которых достигает десятки тысяч лет, что обусловливает их длительное пребывание в биосфере.

Актуальность работы определяет слабая изученность, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне, форм нахождения искусственных радионуклидов в воде.

Выбор объектов исследования определялся на основе изучения предыдущих работ по водным объектам СИП, где были зафиксированы

количественные значения характерных для СИП радионуклидов (Cs-137, Sr-90, Pu-(239+240), Am-241) – водотоки припортальных участков штолен 176, 177, 503, 511 (экспериментальная пощадка «Дегелен»), Атомное озеро (экспериментальная пощадка «Балапан»).

Учитывая, что концентрация определяемых РН очень мала и намного меньше их уровня вмешательства, объем проб воды составлял до 10 л, с учетом предварительных данных по содержанию радионуклидов, чтобы получить количественные результаты, заведомо выше предела обнаружения. Пробы воды отбирали в полиэтиленовые емкости, фильтровали in situ через бумажный фильтр «белая лента» с диаметром пор 5–8 мкм, либо в течение 24 часов с момента отбора. Затем пробу делили пополам, одна часть пробы подкислялась концентрированной азотной кислотой до pH = 2 и подвергалась стандартной процедуре химического концентрирования. Другую часть фильтровали через мембранный фильтр из полиэтилентерефталата с диаметром пор 0,2 мкм, после чего пермеат (раствор прошедший через мембрану) подкисляли и проводили концентрирование аналогичным образом. Таким образом, подобная подготовка проб позволила условно выделить следующие формы нахождения: «взвешенные вещества», «псевдоколлоиды», «истинно растворимые формы». Фильтры также передавали на радионуклидный анализ.

Проведение модельных экспериментов по определению форм нахождения радионуклидов в воде позволяет оценивать миграционную способность таких радиоактивных элементов, как ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{241}Am и $^{239+240}$Pu, в контролируемых условиях, их распределение между взвешенным веществом, коллоидами и псевдоколлоидами различного размера и в растворенной форме. Данные результаты могут быть использованы при прогнозировании распределения форм нахождения в реальных водных объектах. Соотношение между формами нахождения радионуклидов в воде отдельных объектов СИП зависит, в первую очередь, от самого водоисточника и подвержено изменениям условий окружающей среды.

По общему химическому составу штольневые водотоки площадки «Дегелен» относятся к пресным и слабоминерализованным водам (шт. 504), по анионно-катионному составу – гидрокарбонатно-кальциевые (водотоки штолен 176, 177, 511) и сульфатно-кальциевые-магниевые (водотоки штолен 503, 504).

Выявлено, что цезий в изучаемых водных объектах существует преимущественно в растворенной форме. В воде Атомного озера концентрация цезия-137 была ниже предела обнаружения. Доля взвешенных форм цезия колебалась от 0,4 до 7,7 %.

Установлено, что распределение форм нахождения радионуклида стронция схоже с таковым для цезия. Преобладают ионные формы стронция (находящиеся в истинном растворе) – более 90 % от суммарного содержания.

Установлено, что активность плутония в природных водах колебалась в широких пределах – от $n \cdot 10^{-2}$ до $n \cdot 10^{0}$ Бк/л. Максимальное содержание изотопов плутония в природных водах СИП установлено на уровне 8,1 Бк/л (сумма всех форм нахождения), в том числе растворимых форм – 5,9 Бк/л, что более чем на порядок превышает уровень вмешательства установленный СЭТОРБ-2012. В остальных водоисточниках превышений уровня вмешательства зафиксировано не было. Распределение форм нахождения плутония носит неоднозначный характер. Отмечено, что данный радионуклид присутствует в водах во всех изучаемых формах. В зависимости от водоисточника, доля взвешенных форм колеблется от 20 до 60 %, псевдоколлоидов – от 14 до 67 %, растворенных форм – от 13 до 59 %. Зависимости распределения форм нахождения от общего содержания плутония не установлено.

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Д.А. Федан, В.В. Зепсен, Д.А. Бояркина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, dmitry061093@mail.ru

Несмотря на то, что соединения мышьяка давно признаны токсичными, канцерогенными соединениями, они продолжают широко использоваться в различных областях промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Мышьяк является веществом, требующим постоянного контроля, т.к. он представляет опасность для организма человека. В организм человека соединения мышьяка попадают в основном с питьевой водой, продуктами сельского хозяйства и морепродуктами. На сегодняшний день известно множество различных методов и методик для количественного определения мышьяка, такие как атомно-абсорбционная спектроскопия, нейтронно-активационный анализ, атомная флуоресцентная спектроскопия и.т.д. Все эти методы обладают высокой чувствительностью, но требуют работы высококвалифицированного персонала, занимают много времени и несут большие затраты.

На сегодняшний день перспективным являются использование комбинированных методов, в частности твердофазной экстракции со спектрофотометрией. Твердофазная экстракция является более быстрым и воспроизводимым процессом, обеспечивающая высокую чистоту экстрактов при низком расходе растворителей и малом объеме проб, а так же обеспечивает возможность количественной оценки содержания аналита непосредственно на твердой фазе. В данной работе предложен метод иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения мышьяка с использованием полиметакрилатной матрицы (ПММ) в качестве твердой фазы. ПММ в виде прозрачной пластины толщиной 0,60±0,04 мм получали радикальной блочной полимеризацией по методике [1]. Из полученного образца вырезали пластины размером 6,0×8,0 мм массой около 0,05 г. Для определения мышьяка использовалась окислительно-восстановительная реакция его пятивалентной формы As(V) с иодид – ионами. Для этого к раствору, содержащему мышьяк, прибавляли избыток пероксида водорода для окисления возможных в растворе форм As(III) в As(V), после чего прибавляли иодид калия, разбавляли водой до объема 25 мл, вносили в полученный раствор ПММ для экстракции выделившегося иода. Экстракция иода в ПММ сопровождалась изменением окраски матриц от бледно желтой до желто-коричневой в зависимости от количества мышьяка, содержащегося в растворе, светопоглощение полученных матриц не изменяется в течение нескольких недель. Максимум светопоглощения полученных образцов наблюдался при 365 нм.

Для установления оптимальных условий протекания редокс- реакции было изучено влияние концентрации иодида калия, и времени контакта ПММ с раствором, содержащим мышьяк после восстановления иодидами. Установлено что оптимальной является концентрация иодида калия 0,02%, при более высоких концентрациях становится заметным светопоглощение образцов сравнения (все компоненты кроме мышьяка). В качестве подходящего времени контакта ПММ с раствором было выбрано время в 5 минут, при необходимости повышения чувствительности время контакта можно увеличить.

Линейность градуировочной зависимости наблюдается вплоть до концентрации мышьяка 0,48 мг/л при времени контакта 5 минут, предел обнаружения при этом составляет 0,08 мг/л.

Проверку правильности определения мышька проводили с использованием метода добавок. Предлагаемая иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика была апробирована при определении мышьяка в почве. Полученные результаты определения мышьяка, свидетельствуют об удовлетворительных правильности и воспроизводимости, относительное стандартное отклонение при определении мышьяка предложенной методикой не превышает 2%.

Таким образом, предложенная методика является простой, экспрессной и экологически безопасной, а реактивы необходимые для выполнения анализа, как правило имеются в боль-

шинстве лабораторий и расходуются в микроколичествах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта №17-303-50011 мол_нр.

Список литературы

1. *Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Пат. 2272284 Рос. Федерация; № 2004125304/04; заявл. 18.08.2004; опубл. 20.03.2006. Билют.– №8.– 9с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОЯ СТЕКЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А.А. Чеботарева

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

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

В настоящее время переработка стекла в России – очень актуальная проблема. Низкий уровень развития стеклоперерабатывающих производств не позволяет замедлить постоянно увеличивающееся количество отходов. Из этого можно сделать вывод, что разработка новых методов утилизации стекла является перспективным решением непростой экологической задачи.

В рамках данной работы стеклобой выступает в качестве сырья для получения жидкостекольной композиции, которая аналогична по своим характеристикам промышленному жидкому стеклу. Силикатные покрытия, получаемые на его основе, обладают большим количеством преимуществ перед другими видами красок: экологичность, безопасность, долговечность и другими [1]. Промышленное жидкое стекло получают автоклавным растворением силикат глыбы, которую синтезируют при температурах свыше 1000 °С. Либо по щелочной технологии, путем автоклавного растворения кремнеземистого компонента в растворе едкой щелочи [2].

Цель работы – разработка технологии одноосновной силикатной краски с использованием отходов стекла. Для достижения цели был поставлен ряд следующих задач: разработать состав жидкостекольной композиции; определить режим синтеза жидкого стекла; определить физико-химические характеристики синтезированной композиции; подобрать оптимальный состав для приготовления силикатной краски; приготовить силикатную краску с использованием полученной жидкостекольной композиции.

В промышленности большинство силикатных красок являются двухкомпонентными и состоят из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя. В состав последней входят цинковые белила, углекислый кальций, тальк и кремнеземистый компонент. На данный момент одной из проблем, требующих решения, является создание одноосновной краски, которая сможет быть пригодной для использования более длительный период после вскрытия. Очень важно выдерживать оптимальное содержание кремнеземистого компонента для сохранения ее вязкости, текучести, а также различных эксплуатационных характеристик [3].

Для получения жидкого стекла из стеклобоя были опробованы два состава. Первый состав синтезировался из стеклобоя и твердого гидроксида натрия, путем активации смеси в вибромельнице. Во втором составе использован фторид аммония, который совместно со стеклобоем и твердым гидроксидом натрия активировали в планетарной мельнице, после чего к смеси приливалась вода и активация продолжалась. На выходе получена однородная суспензия светло-серого цвета, однако первый состав со временем претерпел расслоение.

Основной характеристикой жидкого стекла является силикатный модуль, представляющий собой соотношение оксидов SiO_2 и Na_2O. Современные силикатные покрытия получают на основе жидкого стекла с силикатным модулем не ниже 2,75. Установлено, что композиция первого состава имеет значение модуля 0,76, во втором случае его значение составило 1,95. Данная жидкостекольная композиция была использована в дальнейших исследования.

Согласно выбранному для приготовления

краски составу, полученная композиция являлась частичной заменой промышленного жидкого стекла и полной заменой кремнеземистого компонента из-за присутствия частично нерастворенного стекла, содержащего в составе кремнезем.

В результате проведенной работы предложен новый вариант использования вторичного стеклобоя, который является привлекательным с экологической и экономической точки зрения. Предварительные исследования показали принципиальную возможность утилизации отходов стекла в качестве основы для получения силикатной краски.

Список литературы

1. *Разговоров П.Б. Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2012.– Т.55.– Вып.10.– С.3–12.*
2. *Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло.– М.: Промстройиздат, 1956.– 413с.*
3. *Лебедева Е.Ю. Композиционные силикатные краски с улучшенными технологическими свойствами / Е.Ю. Лебедева, О.В. Казьмина // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, г. Томск, 9–11 ноября 2015 г.– Томск: Изд-во ТПУ, 2015.– С.131–135.*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНОВ-ХРАНИЛИЩ ЖРО

Л.А. Шестакова

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shestakova_lyu@mail.ru

За многолетнюю работу предприятий ЯТЦ в бассейнах-хранилищах накоплены миллионы тонн жидких радиоактивных отходов с иловыми отложениями (ИЛО) следующего состава: Fe – (3,0–17,0%), Si – (2,8–8,5%), Ca – (0,2–3,2%), Mg – (1,0–2,8%), Na – (0,7–1,9%), P – (0,1–0,9%), H_2O – остальное [1].

Для переработки ИЛО используются традиционные методы (химические, сорбционные, электрохимические и др.), а также механическая классификация с отделением фракций с наибольшим содержанием радионуклидов [2].

Для стабилизации ИЛО и переводаих в устойчивые формы, препятствующие миграции радионуклидов, применяются высокотемпературные методы обработки с получением керамических и стеклоподобных матриц, кнедостаткам которых следует отнести: многостадийность, низкую эффективность и высокие энергозатраты [2, 3]. Для преодоления этих недостатков может быть использована плазмохимическая переработка ИЛО в воздушной плазме в виде оптимальных по составу ило-органических суспензий (ИЛОС), имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200 °C [4].

На рисунке 1 показано влияние содержания ИЛО и дизельного топлива (ДТ) на адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) различных по составу ило-органических суспензий.

Из полученной зависимости определен состав ило-органической суспензии с максимальным массовым содержанием ИЛО (40%) и $T_{ад} \approx 1200$ °C (ИЛОС-1) : (40% ИЛО : 15,5% ДТ : 44,5% вода).

С целью определения оптимальных условий проведения процесса проведенырасчёты равновесных составов газообразныхи конденсированных продуктов плазмохимической переработки

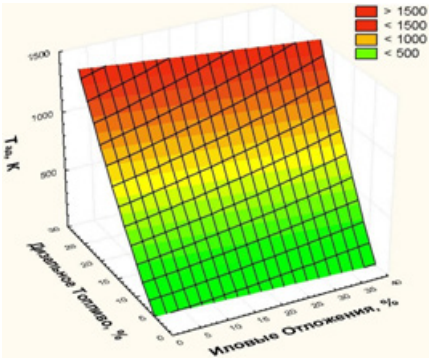


Рис. 1. *Влияние содержания ИЛО и ДТ на адиабатическую температуру горения ило-органических суспензий*

ИЛО в виде суспензии ИЛОС-1. Расчеты проведеныпри атмосферном давлении, в широком диапазоне температур (до 4000 К) и массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (до 90%). Расчеты проведены с применением программы термодинамического расчета состава фазпроизвольных гетерогенных систем «TERRA».

В результате проведенных расчетов показано, что при температурах до 1500 К и массовых долях воздушного плазменного теплоносителя 70% и выше основными продуктами в конденсированной фазе являются простые и сложные оксиды металлов (SiO_2, Al_2O_3, ZnO, MnO, Cr_2O_3 и др.), включая магнитный оксид железа Fe_3O_4(c), что позволит применить магнитное осаждение для извлечения этих продуктов.

По результатам проведенных исследований могут быть рекомендованы для практической реализации следующие условия:

- состав ИЛОС-1: (40% ИЛО : 15,5% ДТ : 44,5% вода);
- массовое отношение фаз (70% воздух : 18% ИЛОС-1);
- температура (1500±200) К.

Список литературы

1. *Орешкин Е.А., Каренгин А.Г., Шаманин И.В. //IV Международная школа-конференция молодых атомщиков Сибири: Сборник тезисов докладов.– Томск: ТПУ, 2013.– С.18.*
2. *Шингарев Н.Э. и др. Способы обращения с илами водоемов–хранилищ радиоактивных отходов. // Экология и промышленность России, 2000.– №3.– С.43–45.*
3. *Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах.– М.: Энергоатомиздат, 1983.– С.75–78.*
4. *Новоселов И.Ю., Каренгин А.Г., Кокорев Г.Г. // Известия вузов. Физика, 2014.– Т.57.– №2/2.– С.17–21.*

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КЕДРОВОЙ СКОРЛУПЫ

Д.А. Широковская, В.М. Демиденко
Научные руководители – к.х.н., доцент В.А. Реутов; к.пед.н., доцент О.Д. Арефьева

Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, rectorat@dvfu.ru

Кедр маньчжурский (лат. *Pínus koraiénsis*) – одна из самых распространенных древесных пород Дальнего Востока, определяющая облик тайги. При переработке кедрового ореха на ядра или кедровое масло образуется скорлупа, составляющая в среднем 51–59% от веса исходного сырья. Поэтому создание комплексной технологии, ориентированной на получение очищенных ядер кедрового ореха и целевого продукта из его скорлупы, является актуальной проблемой [1]. В частности, таким целевым продуктом может быть углеродный карбонизированный материал – биоуголь.

Целью настоящей работы являлось изучение свойств биоугля, полученного из кедровой скорлупы, а также влияние условий процесса пиролиза на характеристики конечного продукта.

Процесс пиролиза проводился в температурном интервале 450–600 °С в трубчатой печи фирмы Nobertherm (Германия) с при одной температуре пиролиза (образцы 1 и 2) или с применением ступенчатого нагрева (образцы 3 и 4), в токе инертного газа (образцы 2–4) или в присутствии воздуха (образец 1).

Конкретные условия пиролиза и характеристики полученного биоугля представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Определение сорбционной активности образцов по метиленовому синему и метиловому оранжевому проводилось в соответствии с ГОСТ 4453-74, по йоду – ГОСТ 6217-74. В качестве образца сравнения был использован березовый активированный уголь (БАУ) по ГОСТ 6217-74.

Выход биоугля в среднем составляет около 30%. При этом выход увеличивается при проведении пиролиза в среде инертного газа. Проведение процесса при температуре выше 600 °С и скорости процесса свыше 30 град/мин, по-види-

Таблица 1. Условия пиролиза скорлупы кедрового ореха

Образец	Условия процесса					
	Ступень	Т начальная, °С	Скорость нагрева, град/мин	Т конечная, °С	Время выдержки при Т, мин	Среда
1	1	25	30	600	30	воздух
2	1	25	30	600	30	аргон
3	1	25	40	400	20	аргон
	2	400	3	600	30	
4	1	25	40	400	20	аргон
	2	400	3	600	40	

Таблица 2. Характеристика полученных биоуглей

Образец	Выход биоугля, %	Сорбционная емкость по		
		метиловому оранжевому, мг/г	метиленовому синему, мг/г	йоду, %
1	28	8	25	130
2	31,25	7	24	131
3	31,33	2	7	137
4	26,42	2	5	143
БАУ	–	26	47	60

мому, не желательно.

Адсорбционная активность полученных углеродных материалов по йоду превышает данный показатель для БАУ более чем в два раза, что указывает на развитую микропористую структуру материала. Однако сорбционные активности биоугля по метиловому оранжевому и метиленовому синему существенно ниже таковых для БАУ. При этом полученные сорбенты обладают меньшей активностью по отношению к основному красителю метиловому оранжевому, чем по отношению к кислотному красителю метиленовому синему. Это, по-видимому, связано с образованием малого количество кислотных центров на поверхности образцов в процессе пиролиза, особенно в отсутствии воздуха (инертной атмосфере).

Подводя итоги, можно сказать, что кедровая скорлупа является перспективным сырьем для получения биоугля и характеризуется высоким выхода продукта (около 30 %) с развитой микропористой структурой.

Список литературы

1. *Рудковский А.В. и др. Технология комплексной переработки кедровых орехов // Химия растительного сырья, 2000.– №1.– С.61–68.*

Секция 7 Химия и химическая технология на иностранном языке

STABLE GAS CONDENSATE AS RAW MATERIAL OF THE ZEOFORMING PROCESS: POSSIBILITIES OF USE

A.A. Altynov, I.A. Bogdanov
Scientific supervisors – PhD, associate professor M.V. Kirgina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, andrey_altun@mail.ru

The most important trends in recent years, observed in the oil production and refining industry, are the increase in consumption of light oil products and the toughening of requirements for the utilization of products obtained in the process of oil production.

The use of stable gas condensate (obtained as a by-product in the oil production) in the process of motor fuels production allows, on the one hand, to increase feedstock base in the production of light petroleum products, on the other hand to effectively utilize the condensate.

The most optimal process for the use of condensate as feedstock is the zeoforming process.

Zeoforming process is industrial technology for the production of high-octane gasolines on zeolite catalysts, developed in Russia by the scientific and engineering center «Zeosite».

The feedstock of zeoforming process for the production of high-octane gasolines is gasoline fractions with an end-boiling temperature of up to 200 °C.

Zeoforming process is designed for the implementation on small-tonnage installations of motor fuels production.

At the same time, it is possible to produce gasoline brands from

AI-80 to AI-95, which meet the requirements of USS 32513-2013 «Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications» [1] without addition of any additives and additional compounding. For assess the possibility of using gas condensate as the feedstock of zeoforming, a laboratory study of its composition and physicochemical properties was carried out.

The density of condensate at 20 °C is determined by USS 3900-85 «Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density» [2] is 0.719 g/cm^3. Sulfur content in accordance with USS 32139-2013 «Petroleum and petroleum prod-

Table 1. Fractional composition of stable gas condensate

Volume, %	T, °C	Volume, %	T, °C	Volume, %	T, °C
IBP	28	30	46	80	85
5	34	40	51	85	92
10	36	50	57	90	103
15	38	60	64	95	133
20	41	70	73	FBP	140

Table 2. Group composition of stable gas condensate

Hydrocarbon group	Content, % vol.
n-paraffins	46.30
iso-paraffins	37.60
naphthenes	15.26
olefins	0.14
aromatics	0.59

ucts. Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry» [3] is 30 ppm.

Determination of the condensate fractional composition was carried out in accordance with USS 2177-99 «Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics» [4], the results are presented in Table 1.

Chromatographic analysis was performed to determine the hydrocarbon composition of the condensate. Group composition of condensate is presented in Table 2.

According to the data presented in Tables 1–2, the condensate has properties similar to straight-run gasoline.

Thus, based on the results of the research, it can be concluded that the stable gas condensate can be used as the feedstock of the zeoforming process.

References

1. *USS 32513-2013 «Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications».*
2. *USS 3900-85 «Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density».*
3. *USS 32139-2013 «Petroleum and petroleum products. Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry».*
4. *USS 2177-99 «Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics».*

STUDY OF THE MECHANISM OF COKE FORMATION FROM OIL RESIDUE AND COAL PITCH

J.D. Appiah, P.L. Shapovalov

Scientific adviser – Phd, director of oil and gas institute F.A. Buryukin

Siberian Federal University Oil and Gas Institute

660041, Russia, pr. Svobodnyy 82, inig@sfu-kras.ru

Aim

To find out how temperature and residence time affects the yield and characteristics of coke formed from FCC, tar and coal pitch at standard conditions.

Introduction

The yield and characteristics of petroleum coke depends on the feedstock characteristics and also the operating parameters of the process. This article compares the yield and characteristics of coke obtained from FCC, tar and coal pitch at various temperatures and residence time.

Three experiments were conducted using each feedstock (FCC, tar, coal pitch) for a period of 5 hours for each. To find out the effect of residence time on the coking three sets of experiments for each feedstock were performed by first heating the samples for 4 hours to the set temperature and maintaining this temperature for another 5 hours (9 hours in total). Below is a table showing the results.

Table 1. 5 hours heating

HEATING FOR 5 HOURS			
TEMPERATURE (Degrees Celcius)	450	480	510
TAR			
Percentage of distillate (%)	61.458%	72.956%	75.919%
Percentage of Coke (%)	27.882%	17.357%	7.777%
FCC			
Percentage of distillate (%)	71.705%	88.567%	88.909%
Percentage of Coke (%)	20.681%	7.706%	6.55%
COAL PITCH			
Percentage of distillate (%)	46.4%	46,706%	43.856%
Percentage of coke (%)	43.7%	42.116%	43.556%

Table 2. (9 hours). 4 hours heating up, 5 hours holding

HEATING FOR 5 HOURS			
TEMPERATURE (Degrees Celcius)	450	480	510
TAR			
Percentage of distillate (%)	69.833%	71.807%	68.938%
Percentage of Coke (%)	16.755%	15.276%	15.078%
FCC			
Percentage of distillate (%)	76.683%	81.547%	84.049%
Percentage of Coke (%)	10.721%	9.825%	9.165%
COAL PITCH			
Percentage of distillate (%)	32.974%	35.18%	37.344%
Percentage of coke (%)	47.46%	46.244%	44.4%

Equipment

Furnace, beam balance, desiccator cabinet.

Observation

Percentage of coke by weight decreased for all three samples when the operating temperature was increased. Percentage of distillate by weight also increased as temperature was increased. Coal pitch gave the highest yield of coke in both experiments. Comparison between the two experiments shows a much linear relationship for temperature and decrease in coke yield of the 9 hours of heating than the 5 hours of heating.

Conclusion

High temperatures favor cracking and this leads to the production of

- More distillate liquids
- Lower yields of coke and hydrocarbon gas

Hence coke formation is indirectly proportional to temperature at standard conditions.

Coal pitch gives higher percentage of coke than FCC and tar at similar conditions of temperature and pressure.

Coal pitch formed a coke with metallic appearance and strongly defined lines (needle coke).

References

1. *Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B. // The canadian journal of chemical engineering, 2007.– 85.*

DEVELOPING OF ACYL ARYL GLYCOSIDES SYNTHESIS

D.L. Avetyan
Scientific adviser – PhD, Senior Lecturer E.V. Stepanova
National Research Tomsk Polytechnic University 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ave.dave@mail.ru

Aryl glycosides are common constituents of different plants that have biological activity and are often utilized as part of treatment in traditional medicine. Lots of useful properties of such plants are due to aryl glycosides of different structures, including their acyl derivatives in carbohydrate part of their molecules – acyl aryl glycosides.

Biological activity of these substances varies to some extent. A lot of them are known to be antioxidants [1], others have antibacterial activity [2], cytolytic, cytostatic, anticancer activities [3], etc. In addition, they are of a low toxicity [4]. Thus, acyl aryl glycosides can be implemented as medications, and to do so examination of their structure, activity, and side effects must be carried out.

The most common way to obtain these substances is extraction. There are a lot of different acyl glycosides known as extracted from raw material [5]. However, it is not very efficient, and tends to be expensive as the extraction requires kilograms of plant parts to give milligrams of product. To obtain the pure product from extract it should be separated

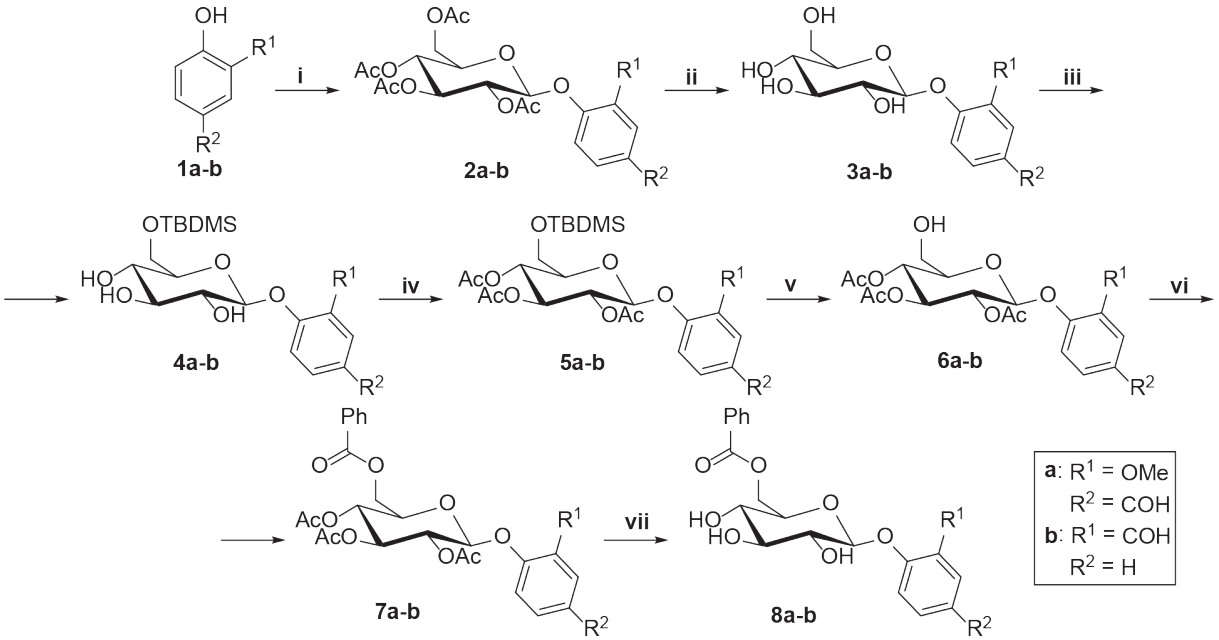


Fig. 1. *Synthesis of desired aryl glycosides: (i) – ABG, Acetone, RT, 24 h; (ii) – MeONa. MeOH, RT, 0.5 h; (iii) – 1.1 eq. TBDMSOTf, 2eq. 2,5-Lutidine, DMF (THF), RT, 24 h; (iv) – 3 eq. Ac_2O, 2,5-Lutidine, RT, 24 h; (v) – 80% AcOH, RT, 24 h; (vi) – PhOCl, Py, CHCl3, RT, 24 h; (vii) – HCl/EtOH/$CHCl_3$ (1 : 3 : 1)*

from other substances with similar structures and properties, and very often it is not 100% pure, and so cannot fully be utilized in further investigations. Moreover, the plant itself might be expensive or hard to be collected, or even protected from collection by law.

On the other hand, chemical methods are available for preparation of acyl glycosides. For instance, synthesis of 8a might be held with ABG (derivative of glucose), vanillin 1a, TBDMSOTf, and some phenolic acids. Thereby, this is relatively cheap way (compared to extraction) to obtain the desired acyl aryl glycoside. In addition, such procedure can be tweaked to give a required amount of product and thus can be scaled up to industrial processes. Besides, some glycosides might be utilized as chemotaxonomic markers [6].

Thus, in this work we developed a method of synthesis of 6–O–benzoylvanillinoside 8a and 6–O–benzoylhelicin 8b (fig. 1). The main idea of it is to acylate the 6–O glucose position. First way is straightforward acylation of deprotected glycoside. However, this is not selective reaction, and gives number of products and low yields of the desired 6–O glycoside [7]. The other way is to force the reaction to be selective by protecting all other hydroxyls except 6–OH.

For this to work out we decided to start synthesis from tetraacetates of vanillin 1a and salicylic aldehyde 1b by Michael reaction [8]. Obtained products 2a-b were then deprotected with sodium methylate to give vanillinoside 3a and helicin 3b. On the further step TBDMSOTf were applied in non-hydroxylic freshly distilled solvent in the presence of 2,5-lutidine to yield mono silylated at 6–O position substances 4a-b, which was performed as a one pot reaction with the next step of acetylation of those glycosides to obtain 6-TBDMS-2,3,4-triacetyl-O-glycosides 5a-b, and sequential deprotection of 6–O position with forming in situ acetic acid. Resulting 6a–b glicosides were acylated with benzoyl chloride to give 6–O acyl glycosides 7a–b, which were further selectively deprotected in the system of HCl/EtOH/$CHCl_3$ (1 : 3 : 1) [9] to yield the final 6–O–benzoylvanillinoside 8a and 6–O–benzoylhelicin 8b.

This work was supported by Russian Fund of Basic Research № 18 33 00365/18

References

1. *Chung S.K., et al. // Fitoterapia, 2015.– №106.– P.147–152.*
2. *Argyropoulou A., et al. // Phytother. Res., 2012.– №26.– P.1800–1806.*
3. *Sarıkahya N.B., et al. // Phytochem. Lett., 2011.– №4.– 415–420.*
4. *März R.W., et al. // Wien. Med. Wochenschr, 2002.– №152.– P.354–359.*

5. *Shah Z.A., et al. // Phytochem. Lett., 2016.– №17.– P.107–113.*
6. *Lindroth R.L., et al. // Oecologia, 1987.– №70.– P.144.*
7. *Richtmyer N.K., et al. // J. Am. Chem. Soc., 1934.– №56(11).– P.2495–2497.*
8. *Rayavarapu S., et al. // Sci. Rep., 2017.– №7.– 8309.*
9. *Belyanin M.L., et al. // Carbohydr. Res., 2012.– №363.– P.66–72.*

DATES PIT DERIVED CARBON NANODOTS INDUCE DNA DAMAGE

A.N. Ayan[1], Z. Keneskhanova[1], A. Altaikyzy[1], T. Yeleusizov, A. Maipas[1], L. Manarbek[1], A. Tsoy[2], E. Benassi[3], H. Fan[3], Y. Xie[1]

[1]Department of Biology, School of Science and Technology, Nazarbayev University 010000, Kazakhstan, Astana

[2]National Laboratory of Astana, Nazarbayev University 010000, Kazakhstan, Astana

[3]Department of Chemistry, School of Science and Technology, Nazarbayev University 010000, Kazakhstan, Astana

Abstract

Carbon Nanodots (c-dots), as a type of "green" nanoparticle, can be widely applied in medical diagnosis, imaging and drug delivery because of its biocompatibility, fluorescence, and low cost. Recently food derived carbon nanoparticles demonstrated selective cancer cell growth inhibition, showing a potential as anti-cancer drugs [1, 2]. However, the detailed mechanisms of c-dots effect on cancer cell proliferation need further study.

Use the techniques such as western blotting, flow cytometry, cell viability assay, immunofluorescence (IF) microscopy, ROS assay, fluorescence absorbance measurements and Nanodrop spectrometer, the DNA damage in PC3 cells was detected by increased Gamma-H2AX protein upon treatment with date pits nanodots (D-c-dots) drug with cell-cycle dependent foci formation at G2/M phase. Moreover, D-c-dots induced changes in the levels of RAD51 and PARP-1 proteins, generation of reactive oxygen species (ROS), cell cycle arrest at the checkpoint, significant increase in total apoptotic PC3 cells than normal cells NRK and early apoptosis by Annexin V assay showed similar in PC3 and NRK cells. In addition, D-c-dots decreased pH of PC3 cells in culture suggesting an effect of nanoparticles on the acidity of the cancer cells. In vitro binding assay showed that D-c-dots decreased absorbance of DNA at 260 nm. Upon direct incubation with double strand DNA (dsDNA), D-c-dots absorbance spectra was also shifted, demonstrating the binding of nanoparticles to the dsDNA results in bi-directional effect on each other. Meanwhile, quantum mechanical calculation will be performed to study the interaction between dsDNA and D-c-dots and its pH dependence.

Consistent experimental results suggest that Date pits derived Carbon Nanodots induce DNA damage of cancer cells through interaction with dsDNA. Further analysis of mechanism demonstrated inhibition of cell growth through selective cell cycle arrest and increased apoptosis with pH changes. Thus, dates derived c-dots show potential as an efficient and low cost nano drug for cancer therapy.

Reference

1. *Xie Yingqiu, et al. "Inhibition of Cancer Cell Proliferation by Carbon Dots Derived from Date Pits at Low-Dose." ChemistrySelect 2.14 (2017): 4079–4083.*
2. *Xie Yingqiu, et al. "Dysregulation of YAP by ARF Stimulated with Tea-derived Carbon Nanodots." Scientific reports 7.1 (2017): 16577.*

MODELLING OF THE VACUUM GASOIL HYDROCRACKING PROCESS

E.K. Bedareva
Scientific supervisor – candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya
Linguistic advisor – candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ekatbedr@gmail.com

At present, the Russian oil refining industry is experiencing a growing demand for processes related to the processing of high-boiling petroleum fractions. Hydrocracking is the most common type of cracking, including the processing of high boiling petroleum fractions, such as fuel oil, vacuum gas oil, jet fuel and diesel fuel. Increasing the efficiency of the hydrocracking process by mathematical modeling is an urgent task [1].

One of the initial stages in the development of a mathematical model of any oil refining process is the thermodynamic analysis of the ongoing reactions [2]. Thermodynamic analysis of reactions under process conditions of the process makes it possible to evaluate the probability of their occurrence, their reversibility or irreversibility.

On the basis of thermodynamic analysis, a formalized scheme for the transformation of hydrocarbons in the process is prepared.

In addition, the calculated thermal effects of the reactions are used in the thermal balance of the process, and the values of the Gibbs energy of the reactions are used to calculate the inverse reaction constants in the case of reversible reactions [3].

The purpose of this work is to calculate the thermodynamic parameters of the reactions of the vacuum gas oil hydrocracking process.

Using the quantum-chemical methods and the Gaussian software package, the basic thermodynamic characteristics of the molecules of the reagents participating in the hydrogenation of aromatic compounds, such as enthalpy, Gibbs energy and entropy, were calculated. Further, the thermodynamic parameters of the hydrogenation reactions of aromatic compounds occurring in the process of hydrocracking of vacuum gas oil were calculated, namely the change in the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy.

The conditions for carrying out the process of hydrocracking in industry, taken in the calculations are following: temperature is 633 K and pressure is 158 atm.

The results of the calculations are presented in Table 1.

Table 1. Hydrogenation reactions of aromatic compounds and basic thermodynamic characteristics

№	Reaction	ΔH, kJ/mol	ΔS, J/mol•K	ΔG, kJ/mol
1	Benzene + 3 • H_2 = Cyclohexane	–248.03	–291.18	–63.71
2	Toluene + 3 • H_2 = Methylcyclohexane	–246.63	–296.62	–58.87
3	Ethylbenzene + 3 • H_2 = Ethylcyclohexane	–242.24	–282.98	–63.11
4	O–xylene + 3 • H_2 = 1,2-dimethylcyclohexane	–240.14	–288.08	–57.79
5	M–xylene + 3 • H_2 = 1,3-dimethylcyclohexane	–244.47	–310.99	–47.61
6	P–xylene + 3 • H_2 = 1,4-dimethylcyclohexane	–245.25	–319.24	–43.17

As a result of calculations of the thermodynamic characteristics of the vacuum gas oil hydrocracking process, it was found that all reactions take place under the given industrial process conditions (T=633 K and P=158 atm) and are reversible, since the change in Gibbs energy during the reaction is less than zero.

Reference

1. *Topil'nikov V.I., Sosna M.Kh. Modeling paraffin hydrocarbon hydrocracking process // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012.– Vol.2.– P.135–142.*
2. *Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of "reactor-stabiliz-*

er column" system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils // Chemical Engineering Journal, 2017.– Vol.329.– P.283–294.
3. *Belinskaya N.S. Mathematical modelling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58.– №1.– P.126–134.*

METHOD OF OBTAINING HIGH-MOLECULAR INULIN

T.V. Belova, S.Yu. Vasilyeva
The scientific adviser – doctor of science, professor O.E. Nasakin
Linguist – S.Yu. Vasilyeva

FGBOU VO "Chuvash State University named after I.N. Ulyanov"
Cheboksary, Russia, vasiljeva75@yandex.ru

It is known that inulin is a fructose polysaccharide (polyfructosan), is a product of photosynthesis of some plants and is a mixture of structurally similar polymorphs containing about 35 fructose fragments with variable specific rotation $[\alpha]_D$ from –32 to –40. A high molecular weight inulin polymer, which is isolated by recrystallization from water, can have $[\alpha]_D$=–40 [1]. Inulin is a good dietary product and a therapeutic and prophylactic drug for people with diabetes mellitus. the absorption of fructose is much less dependent on the hormone of the insulin pancreas than for glucose. Moderate intake of fructose does not cause significant changes in blood sugar levels [2].

We have found that crude inulin, obtained by precipitation with alcohol or after a single crystallization, contains impurities such as pectin, protein and amino acid residues, organic acids, phenolic compounds and oxidation products. Impurities are detected by paper chromatography with appropriate diagnostic reagents or in the UV light of a fluorescent lamp.

It is possible to note the shortcomings of these methods [4, 5]. The use of acetic acid lead to precipitate colloids is not justifiable from a medical point of view because of the toxicity of the metal ion. The use of ultrafiltration to purify inulin requires the presence of special filters and membranes that are not readily available for industrial use. In addition, purification of extracts from Jerusalem artichoke by ultrafiltration and filtration on membranes does not make it possible to release extracts containing inulin from high molecular weight natural polymers of proteins and pectins. Extraction with 25% alcohol will result in a partial loss of inulin, which is poorly soluble in alcohol solutions and will not be completely extracted under these conditions. Acidification of an inulin solution may result in loss of inulin. For example, 0.2 N. a solution of sulfuric acid causes hydrolysis of inulin for 10–15 minutes at 70 °C .

To produce high molecular weight inulin, juice from the raw material was extracted and the substances were extracted from the mash and from the raw material with hot water at 80 °C for 60 minutes. As a raw material, crushed tubers of Jerusalem artichoke were used. Juice was squeezed out of crushed Jerusalem artichoke tubers using a juicer. Additional water extracts were obtained from the mash. The extracts were carried out with heating for 60 minutes at 80 °C. The juice was diluted with hot water (95 °C) 1 : 1, and separately, the hot aqueous extracts were treated with calcium carbonate (chalk) at 80–85 °C for 60 minutes and filtered hot through the coarse layer. This made it possible to destroy the inulin-pectin complex, to coagulate proteins, to get rid of water-soluble pectins, in part from organic acids, proteins, without destroying inulin, where the pH is kept close to neutral. The filtrate of the aqueous solution of the juice was evaporated in vacuo. Crystallization of inulin was carried out at 4 °C in a refrigerator for 5 days. To the evaporated aqueous extracts, alcohol 1 : 1 was added. The precipitated precipitates of crude inulin are gray. Further purification of inulin was carried out. To this end, the inulin solution was passed through a column with an anion exchanger in the OH form. The column is washed with water at 45 °C to a volume equal to the original solution taken. Anionite allows the removal of organic acids, phenolic acids and other acidic compounds, as well as anions of organic and inorganic salts; Further, alumina was added to the eluate and heated with constant stirring for 30 minutes at 75 °C and the coarse layer was filtered and the precipitate from the filter was washed with hot water. This allows to remove impurities that are sorbed on aluminum oxide (phenols, polyphenols, products of their oxidation). 96% alcohol 1 : 3 was added to the resulting solution and inulin in the refrigerator crys-

tallized at 4 °C for 1 day. As a result, a white powder with a humidity of 10 % and a specific rotation $[\alpha]_D = -36.5°$ was obtained. The purity of inulin was monitored by chromatography on paper in a solvent system of butanol-acetic acid-water 4 : 1 : 2.

References

1. *Kochetkov N.K., Bochkov A.F. Chemistry of carbohydrates. Fructans.– M.: Chemistry, 1967.– 672p.*
2. *Aspinal G.O., E.A. Hurst E.A.. Inulin. Getting a dahlia from the tubers. Trans. with English., Kochetkov.– M.: World, 1967.– 371p.*
4. *Certificate of authorship USSR, EAF, AG 1709612 A1, A 61 K 35/78, 1984, 4808959/14, 30.03.90, K. Turdumambetov, Y. Nemaltsev, N.V. Plekhanova and others. № 1214104. A method for producing inulin.*
5. *Certificate of authorship USSR, N 487118, cl. C 1313/00, filed. 03.05.1973 № 1891936, publ. 26.02.1976. I.M. Fedotkin IM, A.A. Gerasimenko. Method of obtaining inulin.*

HYDROGEN BONDS BETWEEN PYRIDINE AND HALOFORMS – NEW INSIGHTS

E. Benassi, H. Fan, K. Akhmetova

Chemistry Department
School of Science and Technology, Nazarbayev University
010000, Kazakhstan, Astana, 53 Kabanbay Batyr avenue, Kamila.akhmetova@nu.edu.kz

Pyridine has not only been recognized as an important solvent in the organic synthesis, but also an essential building block of most drugs [1, 2]. Understand of the pyridine involved hydrogen bond, its strength under various conditions, its impact on the vibrations of the participating molecules is critical in the organic synthesis, molecular scaffold study in drug design, as well as in the study of the properties of pyridine containing biological ligands [3–5]. In nearly all the hydrogen bonding relationship that pyridine has ever involved, it is mainly considered as the electron lone pair donor, in other word, hydrogen bonding acceptor [6, 7].

With the formation of the hydrogen bond, the electron density on the pyridine ring will naturally experience redistribution in different degrees depending on the strength of the hydrogen bond. This electron density redistribution generally leads to a frequency shift of the ring related vibrations [8–10]. Among 27 vibrational normal modes of pyridine, ring breathing vibration ν_1 and triangle vibration ν_{12} have been extensively investigated with respect of their response to the hydrogen bonding [11–14].

In the present work hydrogen bond between pyridine (Py) and haloforms (CHX_3, X = F, Cl, Br, I) was studied using a combination of solution phase FTIR and quantum mechanical ab initio calculations. All FTIR measurements were performed at room temperature (298±2 K) and cyclohexane used to record the background spectra. The infrared absorption spectra of solutions with concentration of 1 M and mixtures with different volumetric ratios were recorded on a ThermoScientific Nicolet iS5 FT-IR Spectrometer using KBr windows with a 1 cm^{-1} resolution over the range of 400–4000 cm^{-1}. Calculations were performed in Gaussian09 with DFT ωB97X-D/6-311++G** (H, C, N) / DGDZTP (X) functional. While the calculation indicates other than the hydrogen bond formed between pyridinyl nitrogen ([Py–]N) and the H atom on haloform ($[CX_3–]$H), a ring structure is established based on both the [Py–]N involved hydrogen bond and the interaction between the alpha H on pyridine ([Py–]H) and the halogen atom on haloform ($[CHX_2–]$X). The formation of the ring makes the entire ring structure more rigid on one hand, and weakens the ([Py–]N involved hydrogen bond on the other hand. As a result, no significant shift was observed for ν_{12}, and ν_1 only experiences a moderate blue shift. The magnitude of the shift in ν_1 is in an order of $CHI_3 > CHBr_3 > CHCl_3 > CHF_3$ according to calculation (Tables 1 and 2). The FTIR experiments with pyridine and $CHCl_3$/$CHBr_3$ in solution of cyclohexane showed a consistent sequence (Figures 1 and 2). A strong correlation was observed between the values of ν_1 and various interatomic distances among [Py–]N, [Py–]H, $[CHX_2–]$X and $[CX_3–]$H, as well as the two bond critical points (BCP1 and BCP2) and the ring critical point (RCP). The percentage of the contribution from the internal coordinate

r([Py–]N…H[–CX_3] was also estimated and closely related to the magnitude of ν_1. Moreover, the molecular orbitals of hydrogen bonding complex from HOMO-4 to HOMO were analyzed to explain their roles in the ring vibrations of pyridine. The triangle vibration turns to be much less sensitive to the pyridine involved hydrogen bonding. The sequence in the magnitude of ring breathing vibration frequency blue shift for haloforms is against the sequence of the electronegativity of halogen atoms because the hydrogen bond formation involves the redistribution of both σ and π electrons, as well as the halogen atoms in haloforms acting as electron lone pair donors in [Py–]H…X[–CHX_2] hydrogen bond.

STUDYING OF CETANE-INCREASING ADDITIVES EFFECT ON THE QUALITY OF DIESEL FUEL

A.A. Berdnikova, M.V. Maylin
Scientific supervisors – Candidate of Engineering Sciences, assistant professor N.S. Belinskaya, Candidate of Engineering Sciences Frantsina E.V.
Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, associate professor N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aab77@tpu.ru

Diesel fuel is one of the most demanded fuel for automobiles [1]. Each customer, depending on the region, chooses the most different additives to fuels, and they, in turn, are regulated both by the accuracy of the dosage and by quantity entering into fuel. In this regard, the plants are made directly to the needs and needs of the customer, in order to qualitatively realize the compounding of fuel.

In the production of diesel fuels, it is necessary to add certain additives to improve its characteristics and achieve the required quality. There are the following types of additives: depressant, cetane-boosting, anti-wear, depressant-dispersant, lubricating, antistatic, antioxidant.

Cetane-boosting additives are designed to improve the inflammability of diesel fuels in the combustion chamber. In domestic practice, they are used very rarely, since the proportion of straight-run diesel fractions with a high cetane number (TCH) is high in the fuel balance of the country. Highly aromatic middle distillate fractions of various origins

Table 1. Process conditions

Temperature, K	Pressure, atm	Distance between molecules, Å
298	1	4

Table 2. Energy of interaction of the additive with isoparaffins

Component of diesel fuel	E, kkal/mole	E, kJ/mole • K'
Isopropylnitrate	73.74	308.54
3-ethyldecane	238.83	999.29
isopropylnitrate + 3-ethyldecane	328.20	1373.20
Δ	15.61	65.34
2,2,4,4,6-pentamethylheptane	237.40	993.30
isopropylnitrate + 2,2,4,4,6-pentamethylheptane	327.24	1369.18
Δ	16.09	67.32
2,5-dimethylundecane	257.28	1076.45
isopropylnitrate + dimethylundecane	347.09	1452.22
Δ	16.06	67.22
5-buthylnonnan	257.67	1078.12
isopropylnitrate + 5- buthylnonnan	347.32	1453.20
Δ	15.90	66.52
4,5-diethyloctane	238.11	996.27
isopropylnitrate + 4,5- diethyloctane	328.06	1372.60
Δ	16.20	67.78

are characterized by poor flammability. Additives are added to diesel fuels from naphthenic base oils, as well as to fuels from gas condensates, distributed in oil production sites [2].

In this paper, the effect of a cetane-increasing additive on such parameters of diesel fuel as Free Energies, Enthalpies, Entropies, heat capacity and total energy is considered.

In this work using quatum-chemical methods the influence of hydrocarbons of diesel range and cetane improving additive was studied thought such parameters as Gibbs free energy, enthalpy, entropy

Calculations on the effect of the additive on the parameters of diesel fuel were carried out using the software product Gaussian. As an additive, isopropyl nitrate was used. The process conditions are shown in Table 1. The results of the calculations in Table 2.

Since the value of the energy of isopropyl nitrate interaction with the studied isoparaffins under standard conditions was positive, it indicates the presence of an energy barrier for the formation of intermolecular bonds between these molecules of compounds of 65–67 kJ. That testifies, on the one hand, about possible other mechanism (radical) of interaction of isopropyl nitrate with isoparaffins, and on the other – about possible need of change of thermobaric conditions (temperature, pressure) for increase of reception of isopropyl nitrate to isoparaffins in diesel fuels that will become a subject of further researches.

References

1. *Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Mathematical modelling of "reactor – stabilizer column" system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils // Chemical Engineering Journal, 2017.– Vol.329.– P.283–294.*
2. *Danylov A.M. Application of additives in fuels: directory. SP.: Chemystry, 2010.– 368p.*

USING COMPUTER MODELING SYSTEM TO STUDY THE INFLUENCE OF PRESSURE ON THE PROCESS OF CATALYTIC DEWAXING

D.F. Bogdanov, A.Yu. Kuzevanova
Scientific supervisor – Candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya
Linguistic advisor – Candidate of engineering sciences, assistant professor N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, belinskaya@tpu.ru

The process of catalytic dewaxing is aimed to produce diesel fuel, having low freezing temperature from –18 °C to –60 °C. The fuel in this case is called winter diesel fuel and arctic diesel fuel [1].

The freezing temperature is mainly determined by the content of long straight-chain paraffins [2]. These normal paraffins undergo the reaction hydrocracking in the process of catalytic dewaxing to form short-chain normal paraffins and iso-paraffins, which have much lower freezing points [3].

The aim of this work is to study the influence of pressure on the process of catalytic dewaxing.

To perform calculations, computer modeling system of the catalytic dewaxing process was applied. This system is based on the mathematical model of the process.

As the initial data, two different feedstock compositions were used. The feedstock differs by the content of long-chain normal paraffins. The content of n-paraffins in the first feedstock is 14 wt.%. The content of n-paraffins in the second feedstock is 21 wt.%. For each of these feedstock compositions the study of pressure influence on the process of catalytic dewaxing was studied. Technological parameters for the calculations were taken as: feedstock flow rate was 280 m^3/h, flow rate of hydrogen-containing gas was 20000 m^3/h, temperature was 340 °C.

As a result, the following relations were obtained:

1. Relation between the pressure and the content of n-paraffins C_{10}–C_{27} in the product for the first (fig. 1a) and the second (fig. 1b) composition.
2. Relation between the pressure and the cold filter plugging point of the product for the first (fig. 2a) and the second (fig. 2b) composition.
3. Relation between the pressure and the yield of the product for the first (fig. 3a) and the second (fig. 3b) composition.

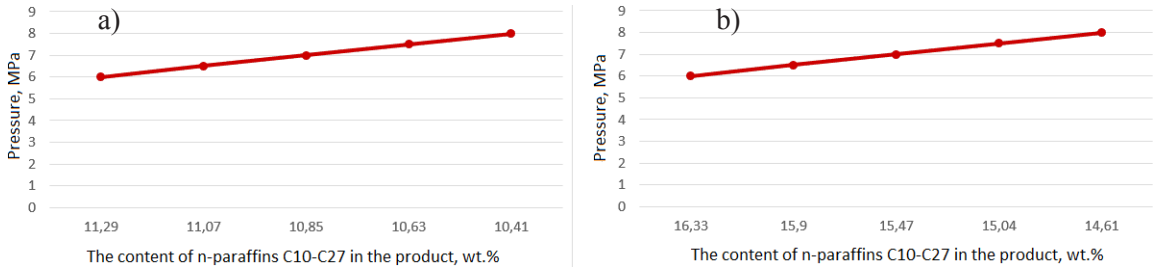


Fig. 1.

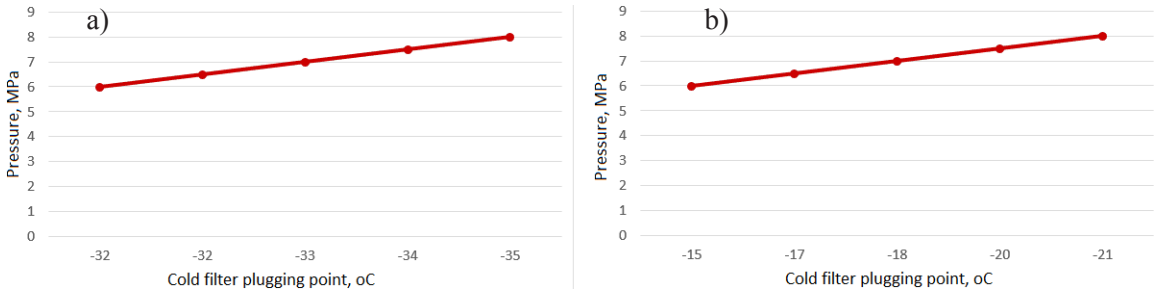


Fig. 2.

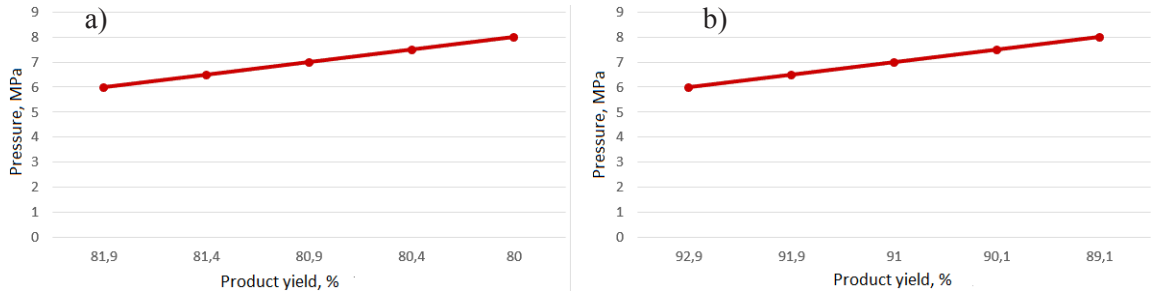


Fig. 3.

According to the obtained results, the following conclusions were made:

1. Increase in the pressure of the catalytic dewaxing process provides increasing in the conversion level. This in tern provides improving cold filter plugging point of the target diesel product.

2. Computer modelling helps to predict the composition and properties of the product at different operating conditions. Moreover, using mathematical models allows determining optimal operating parameters depending on the feedstock composition and requirements to the final product.

References

1. *Kapustin V.M., Rudin M.G.. Chemistry and technology of oil refining. Learning book.– M.: Kolos, 2007.*
2. *Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Sejtenova G. Studying Patterns of Synthesis of Low Freezing Distillates from Atmospheric Gasoil by Means of Mathematical Modelling // Current organic Synthesis, 2017.– Vol.14(3).– P.365–371.*
3. *Belinskaya N.S. Mathematical modelling and optimization of catalytic dewaxing of diesel oil cuts and atmospheric gas oil // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58.– №1.– P.126–134.*

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF STRAIGHT-RUN DIESEL FUELS

I.A. Bogdanov, A.A. Altynov
Scientific supervisor – PhD, associate professor M.V. Kirgina
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, bogdanov_ilya@mail.ru

Nowadays low-tonnage production is developing in the oil-producing regions, which assumes either the use of straight-run products as fuel, or is based on bringing the quality of straight-run fractions to the level of commercial fuels at the production site. However, in both cases the quality control of the product remains a priority, since the use of poor quality fuel entails spoilage of equipment and as a result economic losses. Four samples of straight-run diesel fuel, obtained from low-tonnage production, were selected as objects of research.

Such indicators of diesel fuel quality, as fractional composition, density, sulfur content was determined experimentally. Also cetane index was calculated. The fractional composition of diesel fuel was determined in accordance with USS 2177-99 "Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics" [1]. The results are shown in Table 1.

Determination of the fuel density was carried out in accordance with USS 3900-85 "Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density" [2]. Determination of sulfur content was carried out in accordance with USS 32139-2013 "Petroleum and petroleum products. Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry" [3]. The viscosity was determined in accordance with USS 33-2000 "Petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity" [4] The results of the studies are presented in Table 2.

According to [5], the cetane number can be calculated as a cetane index. The cetane index is the approximate value of the cetane number of distillate diesel fuel without cetane improver additives, calculated on the basis of fuel density and its fractional composition.

The values of the cetane indices calculated by [6] for the four samples are given in Table 3.

Table 1. Fractional composition of straight-run diesel fuel

Sample number	IBP	$FC_{10\%}$	$FC_{20\%}$	$FC_{30\%}$	$FC_{40\%}$	$FC_{50\%}$
	Temperature, °C					
1	147	182	205	243	255	301
2	163	191	205	218	234	249
3	160	189	200	216	232	248
4	149	190	211	229	248	262
Sample number	$FC_{60\%}$	$FC_{70\%}$	$FC_{80\%}$	$FC_{90\%}$	$FC_{95\%}$	
1	326	333	342	359	360	
2	263	281	298	320	330	
3	265	284	304	338	342	
4	276	292	309	332	343	

Table 2. Straight-run diesel fuel properties

Sample number	Density at 20 °C, g/cc^3	Kinematic viscosity, mm^2/s	Sulfur content, ppm
1	0.829	2.934	2809
2	0.842	4.124	25
3	0.832	3.815	2420
4	0.825	4.227	711

Table 3. Straight-run diesel fuel cetane index values

Sample number	Cetanee index, points
1	60.5
2	45.6
3	48.7
4	54.7

According to the results of the tests, only the sample number 2 meets the requirements of USS 305-2013 "Diesel fuel. Technical Specifications" [7] for all properties that have been investigated, and can be used as commercial diesel fuel.

References

1. *USS 2177-99 "Petroleum products. Methods for determination of distillation characteristics".*
2. *USS 3900-85 "Petroleum and petroleum products. Methods for determination of density".*
3. *USS 32139-2013 "Petroleum and petroleum products. Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry".*
4. *USS 33-2000 "Petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity".*
5. *USS R ISO 8178-5-2009 "Reciprocating internal combustion engines. Exhaust emission measurement. Part 5. Test fuels".*
6. *USS 27768-88 "Diesel fuel. Determination of cetane index by calculation method".*
7. *USS 305-2013 "Diesel fuel. Technical Specifications".*

NICKEL COATINGS OBTAINED FROM NON-AQUEOUS ELECTROLYTES FOR HIGHLY SOLUBLE PCMS

M.J. Cruz[1], D.S. Kharitonov[2]
Scientific supervisor – assistant I.V. Makarova[2]

[1]Department of Chemical Engineering and Mineral Processing and Center for Advanced Study on Lithium and Industrial Minerals (CELiMIN), University of Antofagasta

[2]Belarusian State Technological University
Sverdlova 13a str., antihovich.irina@gmail.com

In last decade a significant interest in the application of phase change materials (PCMs) systems has been groving, since latent heat storage systems can provide high storage capacity and isothermal behaviors [1]. However, all PCMs can react with aqueous solutions meaning the porous shell material is not good barrier for protection of PCM core from being dissolved in aqueous solution. Thus, changing of solvent [2, 3] makes it possible to obtain metal shell on the salt surface. This work proposes the technique of encapsulating the PCM core in a metal structure shell (macroencapsulation).

Sodium nitrate has been chosen as the PCM (Sociedad Química y Minera de Chile). The procedure of obtaining the core-shell structure was as follows: Sodium nitrate was first coated with hydrophobic layer, then with graphite and, finally, with copper from standart sulphate bath ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200 g/dm^3, H_2SO_4 100 g/dm^3). Top nickel layer was electrodeposited using aqueous and ethanol bathes. The main compounds of electrolytes were $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (200 g/dm^3), HCl (0,11 mol/dm^3). The density of ethanol was 0.8 g/cm^3. Electrodeposition was performed at 50 °C using a current density of 2.5 A/dm^2.

Cathodic polarizations curves in non-aqueous and aqueous solvents were obtained by linear polarization with potential scan rate of 0.005 V/s. Linear Tafel ranges ($\eta = a + b\,log\,i$) of polarization curves corresponded to the charge transfer were used as a rate-determining step of Ni^{2+} reduction. The slopes of the linear regions were were 0.12±0.001 V/dec and 0.10±0.001 V/dec for the non-aqueous and aqueous bathes, respectively. The determined slopes values differed slightly from the theoretical value (0.12 V/dec) and indicates electrochemical stage as being the limiting one. Nickel electrodeposition onto copper substrate in presence of different solvents does not significantly change the b value indicating the charge transfer reaction is not controlled by the type of solvent.

It was found by the thermokinetic method that in the overpotential range from 0.1 to 0.4 V the process is limited by the electrochemical stage. There was a tendency of decreasing the effective activation energy at overpotential of 0.4 V by 40 kJ/mol when the aqueous solvent is replaced by a non-aqueous. In the overpotential region of 0.5–1.5 V, the value of the activation energy depends on the change of the potential, which may indicate diffusion as the limiting stage.

It is established that the current efficiency gradually decreases with increasing of the current density. Current efficiency in non-aqueous bath was

Table 1. Properties of nickel coatings obtained from aqueous and non-aqueous solutions

		Aqueous electrolyte	Non-aqueous electrolyte
Microhardness, HV		483	550
Porosity, pores on cm^2 (thickness of Ni 6/9/15 μm)		30/19/15	28/24/21
Microroughness R_a, nm / Maximum height, nm on the surface with dimensions of	20×20 μm	188/1680	164/1780
	4×4 μm	35/310	54/470
	0.8×0.8 μm	19.8/170	31.7/282

20% higher than in aqueous one and indicates the occurring of the secondary reaction of hydrogen evolution.

Solvent plays a great role in the appearance of electrodeposited nickel coatings. Those obtained from non-aqueous and aqueous bathes have dark grey color and light grey color, respectively. Both solvents allow to obtain uniform coating with good adhesion. Nickel coating deposited from aqueous bath had a lot of small defects in form of pitting. The initiation of pits on the cathode surface can be attributed to the formation of hydrogen bubbles on the cathode surface, which adheres to the surface of the deposit. This, in turn, limits the deposition of metal at that point and the metal deposit continues to grow around it resulting in a pit at the location of the bubble. Due to it is coating is uneven. All the nickel coatings were found to be free from pores and cracks with nearly smooth surfaces.

The EDX analysis revealed that the deposited layer consists of pure Ni. Besides Ni, only Cu was found as a major constituent which belonging to the substrate. XRD analysis revealed stable fcc crystal structure of Ni. AFM analysis showed a surface spotted with relatively large, flat or pyramidal crystals, above a layer of roundish particles with a maximum height 1680 nm suggesting that crystal growth from non-aqueous bath occurs with fast nucleation, followed by a preferential growth on active sites. Changing of solvent strongly modifies the growth characteristics and the crystal habit. On the surface appears sharp grains.

Main properties of nickel coatings obtained from aqueous and non-aqueous solutions are shown in Table.

Kinetic features and properties of nickel coatings were established during electrodeposition from electrolytes with various solvents.

References

1. *Sharma S.S., Sagara Kazunobu // International Journal of Green Energy, 2005.– V.2.– P.1–56.*
2. *K. Neuróhr, L. Pogány, B.G. Tóth, A. Révész, I. Bakonyi, L. Peter // Journal of Electrochemical Society, 2015.– V.162(7).– P.D256–D264.*
3. *D. Thiemig, A. Bund // Applied Surface Science, 2009.– V.255.– P.4164–4170.*

PROPERTIES STUDY OF POLYMERIC PETROLEUM RESINS THAT CONTAIN A NITROGEN GROUP

S.I. Gamzatova, L.A. Mikheeva

The research adviser is Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor L.I. Bondaletova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, snezhana.gamzatova@gmail.com

Most petrochemical plants generate significant amounts of intermediate products and by-products of refining, which do not find adequate application. Some of the by-products continue to be waste, whereas other could be used as raw stock to obtain new substances and materials. These by-products consist of fraction of liquid pyrolysis products, which are used for production of petroleum polymer resins (PPR_s).

In this work, C_9 fraction and dicyclopentadiene fraction (DPF) are the raw stock for PPR_s. The fraction C_9 consists of saturated hydrocarbons, such as benzene, toluene, xylene, propylbenzene, ethylbenzene, ethylmethylbenzene and unsaturated hydrocarbons, such as cyclopentadiene, styrene, vinyltoluene, α-methylstyrene, β-methylstyrene, dicyclopentadiene, methyldicyclopentadiene, and indene [1]. DPF fraction also include saturated and

Table 1. Properties of Resins and Resin-Based Coatings

Sample	Adhes-ion, point	Hard-ness, kg	Impact strengt, cm	Flexural strength, mm	Film thick-ness, mkm	Adhes-ion kg/cm^2	Softe-ning point, °C
PPR_{C9}	1	0.2	1	20	0	14.96	69
PPC_{DF}	2	0.2	1	16	0	13.46	62
N-PPR_{C9}	4	0.4	1	20	0	10.97	does not melt
N-PPR_{DF}	3	0.4	1	20	0	13.97	does not melt

unsaturated components. However, this fraction is enriched dicyclopentadiene (50–56 %). PPRs were obtained by catalytic polymerization of unsaturated hydrocarbons of these fractions, using the $TiCl_4$–Al (C_2H_5) 2Cl catalyst system. The resins obtained do not contain any functional groups; therefore, resins have low adhesion and low resistance to oxidation by oxygen. In order to get rid of these drawbacks, to improve performance and also to expand fields of application, it is necessary to modify the resins by introducing various functional groups into the molecule.

The goal of this work is the synthesis of modified petroleum polymer resins with a nitrogen-containing group and the study of their properties.

Petroleum polymer resins of C_9 fraction (PPR_{C9}) and dicyclopentadiene fraction (PPR_{DF}) and nitrated petroleum polymer resins of C_9 fraction (N-PPR_{C9}) and dicyclopentadiene fraction (N-PPR_{DPF}) are used in this work as a subject of research.

Synthesis of modified resins is performed with concentrated nitric acid in a solution of xylene. The acid is added dropwise for 20 minutes at a temperature of 40 °C. Afterwards, the temperature is raised to 60 °C and this value is maintained for 3 hours. At the end of the synthesis period, the reaction mixture is washed with distilled water until neutral and dried at room temperature.

The obtained resins, such as PPR_{C9}, PPR_{DPF}, N-PPR_{DPF}, and N-PPR_{C9} are used for the production of paints and coatings.

The softening temperature of resins and the characteristics of coatings are studied using standard methods, such as: the lattice-cut method or the method for quantitative determination of adhesion of paints and coatings by pull-off force, the method for determining film strength upon impact, the method for determining film elasticity in bending, the method for determining coating hardness and the ring-and-ball method for determining softening temperature (Table 1).

Coatings are applied to metal plates, preliminarily cleaned of impurities and degreased with acetone by watering [2].

It is common knowledge that initial resins are rather rarely used as independent film-forming agents. The introduction of the polar nytro-group into modified resins did not deteriorate properties of their coatings. Therefore, modified resins can be used to prepare compositions, for example, with bitumen or oxidized vegetable oils.

References

1. *Volgina T.N., Manankova A.A., Soroka L.S. Laboratorny praktikum po promyshlennoj organicheskoy himii.– Tomsk: Izd-vo TPU, 2009.– 92p.*
2. *GOST 8832-76 (ISO 1514-84) Paintwork materials. Methods for formation of paint coating for testing.*

PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE PDCPD-EPDM-30 COMPOSITES

D.Y. German
Scientific supervisor – Doctor of Engineering Science, Professor V.G. Bondaletov
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, germandmn@sibmail.com

Currently, more attention is paid to polymer composite materials. Among polymers, polydicyclopentadiene (PDCPD) takes a special place and compositions based on it, due to its high strength characteristics and chemical inertness [1]. Introduction of different elastomers in the PDCPD allows obtaining a material with a set of optimal physicomechanical characteristics. In this work, ethylene-propylene rubber (EPDM) was used as the modifier.

Ethylene-propylene rubber does not contain double bonds in the molecule, colorless, has excellent resistance to heat, light, oxygen and ozone [2].

The choice of this elastomer is justified by the fact that its structure contains dicyclopentadiene units that have unsaturated double bonds and, possibly, enter a copolymerization reaction with dicyclopentadiene (Fig. 1).

In the present work physicomechanical properties of composite materials on the basis of PDCPD, containing from 1 to 5 % of synthetic rubber of the brand EPDM-30, were investigated.

Dicyclopentadiene was purified by boiling it with sodium at a temperature of 130 °C for 4 hours in an inert atmosphere. Then, at a given temperature and a pressure of 200 mbar, a solvent stripper containing unreacted with sodium oxidized forms of dicyclopentadiene was distilled off. After removing the oxides from the reaction mass, pure dicyclopentadiene was distilled off at the same temperature and pressure of 50-80 mbar. In parallel, the rubber was dissolved in xylene at a temperature of 80 °C, after which it was mixed with pure dicyclopentadiene and the solvent was distilled off.

The polymerization was carried out in the form at 180 °C at a ratio of the monomer to the second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst of 10,000 : 1.

For all the composites obtained, the elongation at break was determined, and also the modulus of elasticity under tension and bending. The results of the studies are presented in Table 1.

As a result, a gradual increase in the tensile stress at break was revealed, the modulus of tension was then changed insignificantly, the elongation at break also increased, the modulusof flexibility gradually decreased in composites with a rubber content of 1 to 4 %, but at a rubber concentration of 5 %, an increase occurs.

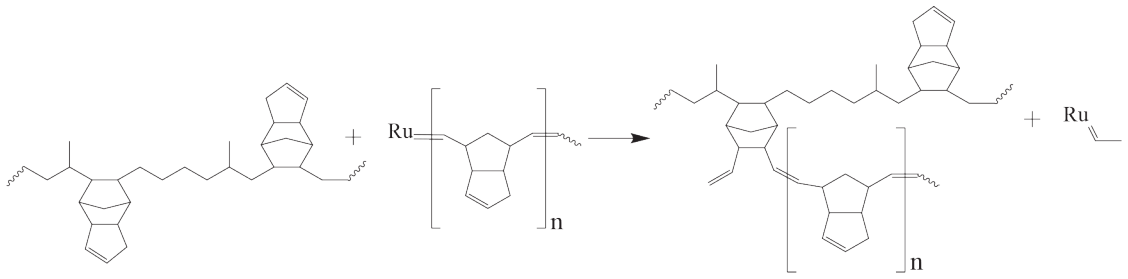


Fig. 1. *Possible mechanism for the formation of a copolymer of PDCPD-EPDM in the process of polymerization of dicyclopentadiene*

Table 1. Physical and mechanical properties of the composites

Index	Tensile stress at break σ_{pp}, MPa	Modulus of tension E_p, MPa	Breaking elongation ε_{pp}, %	Modulus of flexibility $E_{изг}$, MPa
PDCPD + 1 % EPDM-30	–	1092.52	46	1163.38
PDCPD + 2 % EPDM-30	20.42	1407.11	2.7	1152.45
PDCPD + 3 % EPDM-30	32.17	1458.79	15	1075.72
PDCPD + 4 % EPDM-30	33.73	1365.1	28	982.29
PDCPD + 5 % EPDM-30	34.057	1422.09	28	1099.58

References

1. *V.V. Lebedev // East-European Journal of Advanced Technologies, 2012.– Issue.59.– P.21–23.*
2. *Averko-Antonovich LA Chemistry and technology of synthetic rubber.– Moscow: Chemistry, 2008.– 357p.*

THE INFLUENCE OF PULSED e-BEAM TREATMENT ON PROPERTIES OF ELECTROSPUN PLLA SCAFFOLDS

I.M. Kolesnik, V.L. Kudryavtseva

Scientific supervisor – PhD, associate professor S.I. Tverdokhlebov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kolesnik0796@gmail.com

Nowadays bioresorbable polymers are widely used in regenerative medicine and tissue engineering due to its biocompatibility and biodegradability. Some structures made from these materials can be used for bones and soft tissues recovering [1]. One of the main aspects of biodegradable polymers application is a correlation between the rate of degradation and the speed of tissue regeneration. Poly-L-lactic acid (PLLA) has a low rate of degradation because of large molar mass and hydrophobic properties. Hydrolytic degradation of PLLA is a heterogeneous process, which undergoes by the invasion of water into the material. The autocatalytic nature often results in faster degradation of the inside of a PLA component. For this reason, PLLA characteristically degrades from the inside-out, giving hollow and porous structures before complete bioabsorption leading to the burst release. As a result, scaffolds might lose its mechanical and rheological properties resulting in its abruption in vivo.

In order to avoid this phenomenon and control the rate of degradation number of surface modification methods have been proposed. One of the most promising methods of polymer modification is the pulsed electron beam (e-beam) treatment because of its larger absorbed dose than continuous e-beam due to pulsed duration.

Materials and methods. The scaffolds were prepared using PLLA PL38 (Purac) solution in trichloromethane (Ekros) with 4 % wt. The nonwoven materials were produced by electrospinning method using NANON-01A (MECC) device. The spinning cylinder 210×100 mm was used as a collector under following conditions: feeding speed was 6 ml/h, the potential on the needle was 20 kV, distance between the collector and needle was 190 mm [2].

E-beam treatment of nonwoven scaffolds was conducted using pulsed e-beam accelerator TEA-500 under following conditions: the diameter of e-beam was 5 cm, kinetic energy of electron beam – 350 keV, electron beam current – 6 kA, electron beam current pulse duration at half height – 60 ns. The thickness of titanium foil was 50 μm.

The process of scaffolds degradation was carried out in phosphate buffer saline (PBS) according to GOST R ISO 13781-2011, degradation of scaffolds proceeded under 70 °C, time of degradation – 1 and 7 days.

Investigation of molar mass was conducted by gel-permeation chromatography (GPC) using liquid chromatograph Agilent 1200.

Results and discussions. Results of measurements of molecular weight are presented in Table 1.

The results of GPC show that the reduction of molecular weight is depending on absorbed dose. It means that more scissoring chains are formed under degradation process. Significant decrease of molar mass stands at 25 kGy by reason of cleavage

Table 1. Dependence of molecular mass from absorbed dose

№	D, kGy	Molecular weight, g/mol		
		0 days	1 day	7 days
1	0	$(67.40\pm6.47)\cdot10^4$	$(22.40\pm2.24)\cdot10^4$	$(35.50\pm3.55)\cdot10^4$
2	25	$(7.47\pm0.75)\cdot10^4$	$(4.71\pm0.47)\cdot10^4$	$(2.41\pm0.24)10^4$
3	50	$(2.93\pm0.29)\cdot10^4$	$(1.68\pm0.17)\cdot10^4$	–
4	100	$(2.23\pm0.22)\cdot10^4$	$(0.20\pm0.02)\cdot10^4$	–
5	150	$(1.39\pm0.14)\cdot10^4$	$(0.07\pm0.01)\cdot10^4$	$(0.05\pm0.01)\cdot10^4$

of carboxyl chemical linkages in backbone main chains. The destruction of carbon-hydrogen chemical bond in low-molecular PLLA fibers results in loss of molecular weight after treatment with doses higher than 25 kGy. After the process of degradation in PBS, scaffolds show the same tendency to lose molar mass. As a result, scaffolds degradation after irradiation of pulsed e-beam occurs faster than without modification.

In conclusion, pulsed e-beam treatment of PLLA scaffolds has a significant influence on its physical and chemical properties. E-beam irradiation leads to the decreasing of molecular weight and could be considered as a potential technology to control degradation rate of nonwoven scaffolds. Furthermore, pseudo-surface erosion after irradiation will help to avoid acid autocatalysis phenomenon.

References

1. *Cairns M.L., Dickson G.R., Orr J.F., et al. // Polymer Degradation and Stability, 2011.– Vol.96.– №1.– P.76–83.*
2. *Kudryavtseva V.L., Bolbasov E.N., Ponomarev D.V., et al. // BioNanoScience, 2017.– P.1–9.*

ON THE WAY TO HIGHLY EMISSIVE MATERIALS: INCREASING RIGIDITY BY INTRODUCTION OF FURAN MOIETY IN Co-OLIGOMERS

I.P. Koskin[1,2], E.A. Mostovich[1,2], E. Benassi[2,3], M.S. Kazantsev[1,2]

[1]Novosibirsk State University
Russia

[2]Novosibirsk Institute of Organic Chemistry
Russia

[3]School of Science and Technology, Nazarbayev State University
Kazakhstan

Linear co-oligomers combining high luminescence efficiency and semiconducting properties are of great interest for organic optoelectronics[1]. Single crystals of alternating furan/(BPFB)[2] or thiophene/phenylene (BPTB)[3] co-oligomers (Figure 1a) demonstrated a promising combination of high charge mobility and high luminescence efficiency, BPFB outperforming its thiophene analogue. However the nature of these differences was poorly understood.

In this study we explored intramolecular factors affecting the optoelectronic properties of furan/ and thiophene/phenylene co-oligomers[3]. We demonstrated that BPFB exhibits almost twice higher (Figure 1b) torsional rigidity than BPTB solely due to more efficient conjugation. The increase of rigidity of BPFB with respect to BPTB was shown to facilitate hole, electron and exciton transfers. The higher rigidity of BPFB was also suggested to hinder one of the possible luminescence quenching pathways.

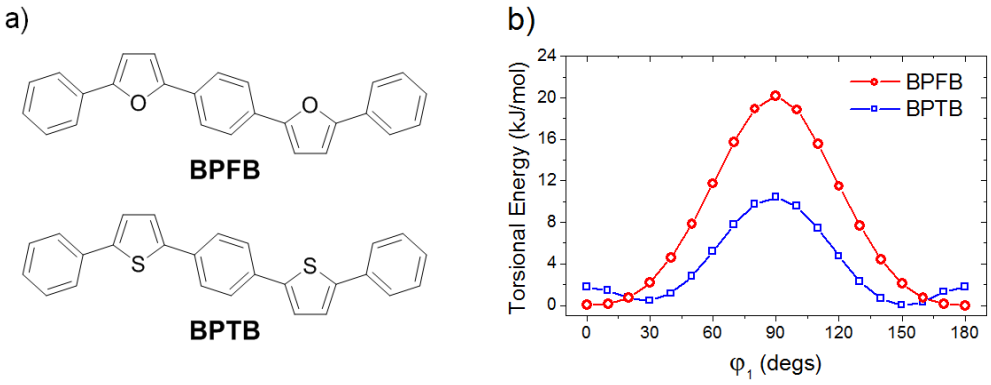


Fig. 1. *(a) structures of studied compounds; (b) relaxed scans of the ground state PES of BPFB (red circles) and BPTB (blue squares)*

Therefore, tuning of torsional rigidity greatly impacts on emission and charge transport properties, being a very powerful tool on the way to high performance emissive organic semiconductors.

References

1. *Zhang, L. et al // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014.– 6.– 5327–5343.*
2. *Kazantsev M.S. et al // RSC Adv., 2016.– 6.– 92325–92329.*
3. *Hotta S. et al // J. Mater. Chem., 2011.– 21.– 1295–1304.*
4. *Koskin I.P. et al // J.Phys.Chem., 2017.– 121.– 23359–23369.*

CHEMICAL RECYCLING OF POLYMER WASTES BASED ON POLYLACTIDE

V.V. Krevsun, K.V. Lazarev, V.U. Maletsky
Scientific adviser – PhD in Chemistry, Associate Professor T.N. Volgina
Linguist – PhD in Philology, Associate Professor E.V. Shvagrukova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, vvk78@tpu.ru

Plastic recycling is strategically important issue in many countries. Russia is not an exception. The 21st century, certainly, can be called the century of plastic, because there is a great number of different products, which are made from this lightweight, durable, and relatively cheap material. The manufacture of products based on polymers and capable of decomposition by microorganisms is currently being developed. However, biodegradable plastic is rather expensive. So, the best options are recycling of polymer wastes and reuse of these materials. Obtaining monomers from polymer wastes is a pressing challenge nowadays [1].

Polylactide (PLA) is the linear aliphatic polyester, the monomer of which is lactic acid. It represents thermoplastic, transparent, and colorless polymer. The reasons of its extensive use are such properties as biodegradability and biocompatibility. Polylactide is used for production of different films and covers, for 3D printing and in medicine [2]. The process of obtaining lactide is multistage and energy-intensive, which predetermines the low yield of the product, significant loss of lactide during its purification, the formation of a large amount of waste, the high cost of the polymer. This situation could be improved by the recycling of substandard waste based on PLA. This type of polymer can be easily subjected to recycling, in particular, chemical one [3], where the low-molecular fractions (lactic acid and lactide) are produced as a result of polymer chain destruction.

The aim of this work was to obtain lactide by thermocatalytic depolymerization of polymer wastes based on polylactide.

The objects of research were commodity polylactide and polylactide with inorganic pigments, namely, with Fe_2O_3 and TiO_2. The process of obtaining raw-lactide was conducted over 30 minutes on the laboratory set up for the vacuum distillation at the temperature of 250 °C and the pressure of 10 mbars in the presence of the catalyst ZnO. The purification of raw-lactide was held twice by the method of recrystallization from ethanol. The identification of the product was carried out by the method of IR-spectroscopy. The effectiveness of the process was evaluated by the yield of raw-lactide and pure lactide and the purity of the monomer was assessed by its melting point.

The research showed that polymer blends could be subjected to destruction as easily as commodity polylactide, with the formation of monomer 3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (or lactide). The material balance of the process was compiled (Table 1). It showed that the yield of commodity polylactide

Table 1. Influence of polymer blend composition on the yield of raw-lactide (β_{r-l}), gas products (β_{gp}), and pitch (β_p)

Polymer blend	β_{r-l}, %	β_{gp}, %	β_p, %
PLA	82.63±8.13	3.97±1.61	13.40±6.52
PLA+Fe_2O_3	66.57±31.79	2.43±2.16	30.99±30.80
PLA+TiO_2	90.84±10.74	2.44±1.36	6.72±10.43

Table 2. Influence of polymer blend composition on the yield of lactide (β_l) and its purity

Polymer blend	β_l, %	T_m, °C (after recrystallization)	
		First	Second
PLA	41.87±5.95	85–88	88–90
PLA+Fe_2O_3	37.80±35.12	84–94	94–96
PLA+TiO_2	70.00±0.65	82–92	86–93

amounted about 70 %, on average.

The percent of the yield is rather high, therefore, obtaining of lactide from polymer wastes and its reuse are rational. The data of IR-spectroscopy demonstrate the existence of functional groups specific to lactide, what corresponds to the literary data [4]. The melting point (T_m) of obtained monomers increases after the second recrystallization (Table 2), but it doesn't reach the required values, namely, 95–96 °C. M-lactide is also a part of gaseous products (together with lactic acid), because its boiling point is 10–20 degrees lower than that of L- and D-monomers and other lactic acid isomers under the conditions of our experiment.

The cleanest isomer of lactide (with T_m = 94–96 °C) was obtained by depolymerization of polylactide with Fe_2O_3. In other cases in concert with individual L- and D-monomers m-lactide (T_m = 54 °C) was also present. Even small impurities of this monomer decrease considerably the melting point of L- and D-lactide.

References

1. *Frank Sasse, Gerhard Emig // Chem. Eng. Technol, 1998.– T.21.– №10.– P.777–789.*
2. *Erwin T.H. Vinka, Karl R. Ratbago, David A. Glassner, Patrick R. // Polymer Degradation and Stability, 2003.– V.80.– P.403–419.*
3. *Hayelom Dargo Beyene // International Journal of Science, Technology and Society, 2014.– V.2.– №6.– P.190–195.*
4. *Garlotta D.A. // Journal of Polymers and the Environment, 2009.– V.9.– №2.– P.63–84.*

OPTIMIZATION OF THE LINEAR ALKYL BENZENE SULFONIC ACID MANUFACTURING USING THE MATHEMATICAL MODELING METHODS

A.A. Krutei, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov

Research supervisor – assistant I.O. Dolganova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, alex_krutey@mail.ru

To date, the consumption of synthetic detergents (SD) based on surfactants annually increases in the whole world. Linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA) is the main component, which is used for the production of SD. These substances are chemical compounds of the alkyl aromatic series with a saturated unbranched hydrocarbon chain of 10-13 carbon atoms and one or more sulfonic groups. LABSA is a typical representative of anionic surfactants obtained by sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) with sulfuric anhydride. The largest producer of linear alkyl benzene sulfonic acid in Russia is LLC KINEF. Nevertheless, industrial capacities don`t have enough powers to provide the market with a sufficient quantity of the desired product. Therefore, there is already a deficit of LABSA in the domestic market, which is filled with less effective surfactants or imported, more expensive analogues.

The purpose of this work was the modeling of the optimal sulfur supply process in LABSA technology and creation of optimization recommendations for the production of high quality linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA content is not less than 96% by weight, content of non-sulfonated compounds is not more than 2% by weight). The research was based on the analysis of technological data and the results obtained with the help of a mathematical model.

In previous research works, a direct dependence was established between the content of undesirable aromatic compounds in the feedstock and the

quality of the final product [1]. Therefore, it has been hypothesized that for the normal work mode of the sulfonation with sulfuric anhydride in the reactor, which contain a high content of by-product aromatic components in the feedstock, it is necessary to increase the sulfur feed to combustion. It can help to enlarge the sulfuric anhydride concentration in the sulfonation reactor. This assumption is confirmed by an analysis of the production data presented in Fig. 1:

Then, the optimum values of sulfur were calculated with using the mathematical model. The optimum values are directly connected to the concentration of aromatic compounds in the raw materials. LABSA yield constantly maintains on a high level (Fig. 2).

It is established that the obtained data on the optimal sulfur consumption allow to increase the LABSA content in the product stream by 1–0.5 %.

Acknowledgements: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-38-00487.

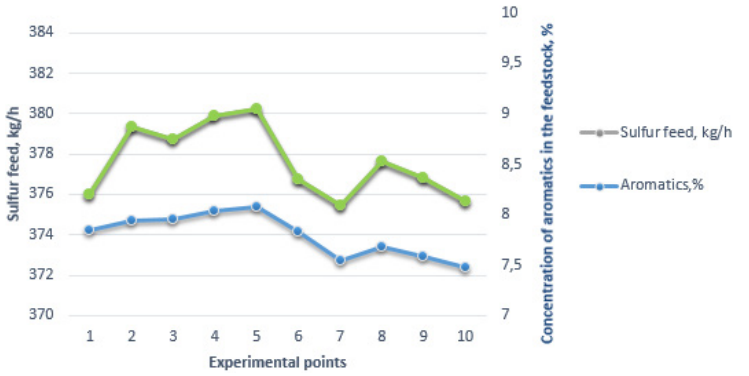


Fig. 1. *Dynamics of the change in sulfur supply for combustion from the content of aromatic compounds in raw materials*

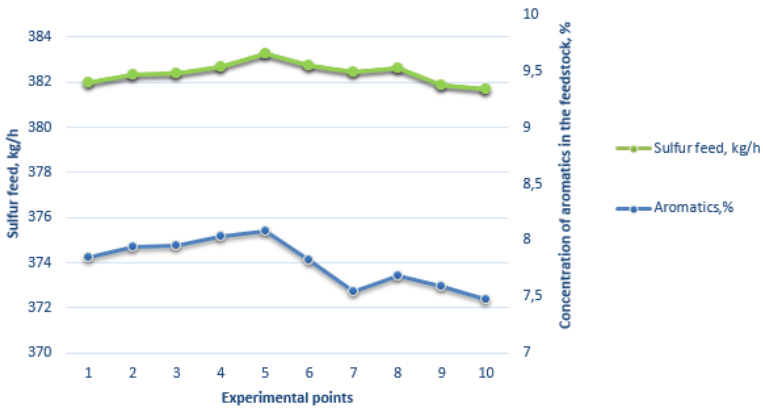


Fig. 2. *Dynamics of the change in the optimal sulfur supply for combustion from the content of aromatic compounds in raw materials*

References

1. *Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Krutey A.A. // Procedia Engineering, 2016.– Vol.152.– P.73–80.*

TWO-LAYER HIGH-EFFICIENCY OLED-STRUCTURES BASED ON NEW POLYFLUORENES

A.E. Kurtsevich[1,2], A.V. Odod[1,2]

Scientific director – Dr. Sc. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory of Organic Electronics T.N. Kopy'lova[1]

[1]Siberian Physics and Technics Institute
Novosobornaya Square, 1, mail@spti.tsu.ru

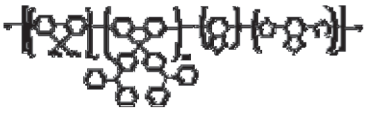
[2]The National Research Tomsk State University
Tomsk, Lenina Avenue, 36, rector@tsu.ru

Polyfluorene is widely used as the main material for creating blue LEDs [1]. For the production of red LEDs, in particular, iridium complexes with organic ligands are used [2]. Because iridium is a rare metal, the light-emitting devices produced on its basis have a high cost. To solve this problem, it was proposed to use polyfluorene derivatives, the maximum radiation of which falls on the red and green regions.

The main of this work was to create high-efficiency light-emitting devices based on polyfluorene derivatives. To do this, it was necessary to make an OLED structure, measure its electroluminescent and geometric characteristics.

The study used polyfluorene derivatives synthesized in the laboratory of polymer nanomate-

Table 1. Used polymers

Symbol	Fluorescence Color	Chemical structure
RI-1	Red	
RI-2	Red	
BI-4	Blue	
BI-5	Green	

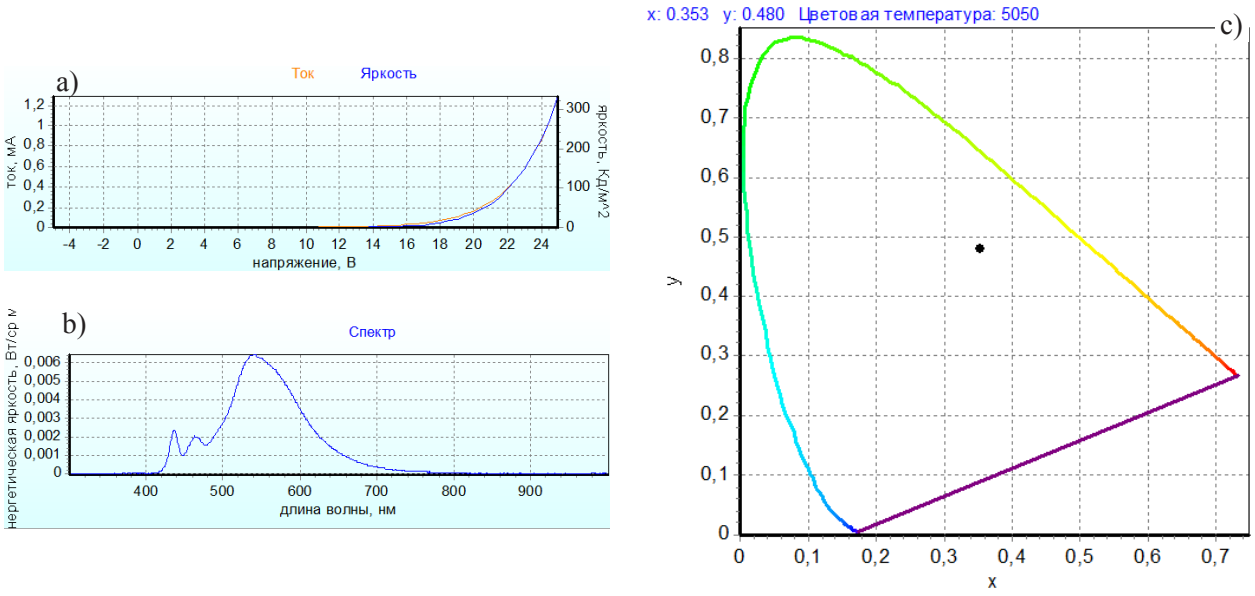


Fig. 1. *I–V and I–L curves (a), electroluminescence spectrum (b) and color coordinates (c) of a two-layer thick-film OLED, created on the basis of BI-5 and PFPO*

rials and compositions for optical media Institute of Macromolecular Compounds of RAS, St. Petersburg. All polymer samples contain triphenylamine-containing monomer (25 mole%) residues – the hole-transport component. A monomer containing a phosphoric acid residue is incorporated into most copolymers. The task of this monomer is to increase the injection of electrons. A polymer containing residues of only this monomer, PFPO, was also used.

OLED-structures were made, of different configuration and thickness of layers. The anode was ITO on a glass substrate. The electroconductive layer PEDOT: PSS and the emitting layers of polyfluorenes were applied by spin-coating from solutions. Different types of cathodes were used, deposition was carried out by thermovacuum evaporation.

As a result, close results were obtained for thin- and thick-film devices with sufficiently high efficiency (up to three Kd/A at a supplied voltage of 15 V) and high stability.

References

1. *Bhatnagar P.K. Organic Light-Emitting Diodes–A Review // Nanomaterials and Their Applications.– Springer, Singapore, 2018.– P.261–287.*
2. *Chang Y.F. et al. Great improvement of operation-lifetime for all-solution OLEDs with mixed hosts by blade coating // Organic Electronics.– 2017.– V.42.– P.75–86.*

THIN CHITOSAN FILMS FOR APPLICATION IN PHOTODYNAMIC THERAPY

V.V. Kurtukov, A. Di Martino, S.S. Vlasov
Scientific advisor – Assoc. Prof., PhD P.S. Postnikov
Linguist – Assoc. Prof., PhD I.A. Matveenko

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kurtukov@tpu.ru

Photodynamic therapy (PDT) is an effective treatment for human premalignant and malignant lesions because it is non-invasive, well tolerated by patients and can be performed repeatedly without cumulative side effects [1]. Chitosan crosslinked tannic acid films have been prepared to load the photosensitizer 5-aminolevulinic acid (5-ALA) to improve its outcome in PDT. The 50 μm thick film is biocompatible and biodegradable and it dissolves in physiological condition in under 24 h [2]. The surface morphology and the porosity allow an optimal 5-ALA release pattern with a pH-dependent rate.

In vitro tests on HeLa cells demonstrate an increase in phototoxicity, showed by a significant drop in cell viability after laser treatment, when the film loaded with 5-ALA was used compared to free 5-ALA demonstrating the peculiarity of the prepared film for future application in PDT.

The graph shows a considerable increase in cytotoxicity of the samples containing CS films with added 5-ALA.

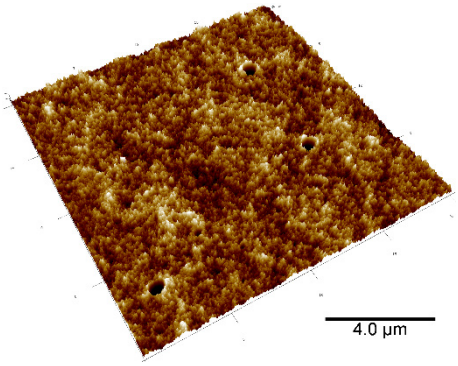


Fig. 1. *Surface morphology of chitosan crosslinked tannic acid film*

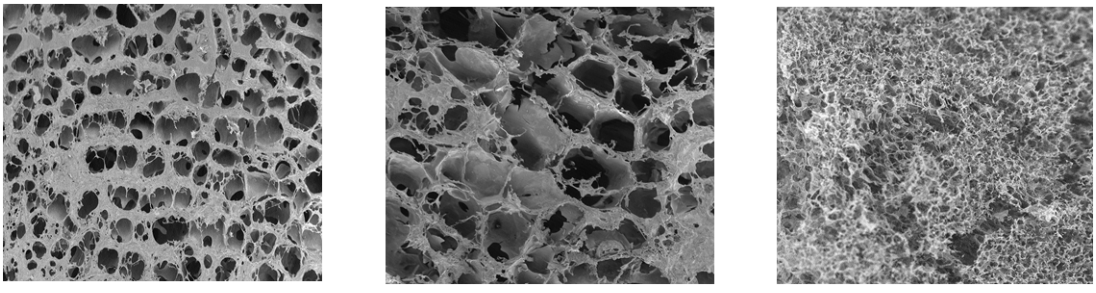


Fig. 2. *Porosity of chitosan crosslinked tannic acid film. Bar scale : A) 10 μm; B) 5 μm and C) 50 μm*

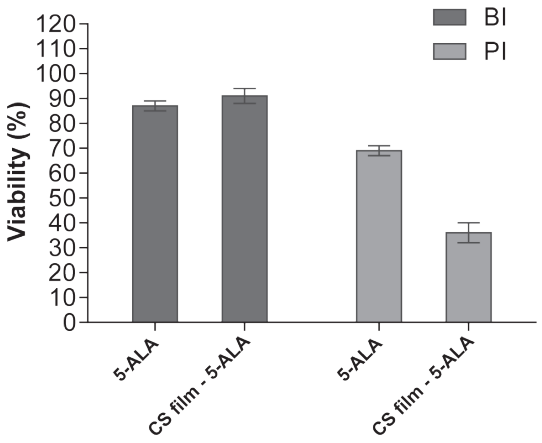


Fig. 3. *Cell viability before (BI) and after laser treatment*

References

1. *A. Filip, S. Clichici, A. Muresan, D. Daicoviciu, C.Tatomir, C. Login, C. Gherman, Effects of PDT with 5-aminolevulinic acid and chitosan on Walker carcinosarcoma, Exp. Oncol., 2008.– 30(3).– 212–219.*
2. *M. Funes, D. Caminos, M. Alvarez, F. Fungo, L. Otero, and E. Durantini, Photodynamic Properties and Photoantimicrobial Action of Electrochemically Generated Porphyrin Polymeric Films, Environ. Sci. Technol., 2009.– 43(3).– 902–908.*

THE MODERNIZATION OF THE COLUMN CONDENSATE AND OIL STABILIZATION

E.O. Kuznetsova
Doctor of Technical Sciences, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Professor of the "Technology of Oil and Gas" department, G.M. Sidorov,
Candidate of Technical Sciences, Associate Professor E.V. Grochotova

"Ufa State Petroleum Technological University" (UGNTU)
450062, Russia, Bashkortostan, Ufa, Kosmonavtov st. 1, info@rusoil.net

Enterprises of the oil and gas industry, like deposits on which they receive hydrocarbons, during their existence pass periods of development, prosperity and aging. The exploitation of enterprises in their period of development and prosperity is attractive for their owners. But, what to do with the enterprise, which is located on the deposit with a falling prey? Such enterprise has the equipment of high capacity, the competent personnel, and the developed infrastructure. Most owners try to reduce investments in such enterprises to a minimum, and maintain its work until it gives at least some profit.

But you can change the attitude to such the production, maked the technological process more flexible. This will allow to operate the equipment at different loading levels, to process more diverse the raw materials. Thus, it is possible to extend the life of the enterprise. Yes, the payback period will be longer than the owner would like.

How to do it? Let's consider this issue using the example of a condensate stabilization unit at the Orenburg gas processing plant, which was designed for high productivity and for processing only condensate. This plant is now subject to stabilization, not only condensate, but also oil, which causes certain technological problems.

The essential difference between oil and condensate, when stabilizing them, is a lower content of components of the raw material rising to the concentration part of the distillation column. This leads to the fact that the plates become "dry" and the efficiency of their work drastically decreases. To prevent a "dry" dish, operators increase the amount of reflex to flood the plates, or increase the temperature in the boiler, to create a larger vapor flow. To a certain extent, these actions allow improving the process of condensate or oil stabilization. But all this leads to an increased expenditure of energy.

It can be approached from the other side, it is possible to reduce the load on the concentration part

by lowering the pressure in the stabilization column. For this we equip the unit with an additional compressor and heat exchanger. With decreasing pressure, the volume of rising vapors increases, and the throughput of the concentration part decreases. Only a change in thermodynamic conditions leads to a simultaneous decrease in temperature. Lowering the temperature in the column cube is favorable, the energy consumption is reduced, and the operating conditions of the heating equipment are improved. But lowering the temperature of the top of the column, leads to the fact that instead of an air-cooling device, you need to install, for example, a propane evaporator.

You can organize a refrigeration cycle by installing a compressor on the stabilization gas line. Compressing the stabilization gas, we expend energy, and the gas temperature becomes higher. If this stream is sent to a heat exchanger for heating the raw condensate, then it is possible to save energy costs and to abandon the air cooling apparatus. In our scheme, the stable condensate leaves the installation with a high temperature and an additional the recuperative heat exchanger could be installed. To create a low temperature at the top of the column, we organize an internal propane refrigeration cycle. The stream from the top of the column is sent to the new compressor, then it gives heat to the unstable condensate and is sent to the separator. After that, it is sent for mixing with the feed gas entering the enterprise, and later for further processing. The liquid from the separator is sent to the top of the column. It will also be necessary to install a control throttle in front of the column to relieve pressure. Once in the column, the liquid evaporates and cools the top of the column.

The developed model of the stabilization unit in the Aspen HYSYS program allowed to consider two variants of the stabilization column operation, during the processing of condensate and oil. Pressure, temperature regimes and loads are selected for efficient operation of the column and auxiliary equipment for oil stabilization. When implementing the proposed solution, you can extend the life of the company, save jobs, increase the economic attractiveness of Orenburg.

References

1. *Akhmetov R.F., Gerasimova E.V., Sidorov G.M., Evtyukhin A.V., Improvement scheme of fractionation associated petroleum gas. Modern problems of science and education, 2015.– №1–1.– URL https://science-education.ru/en/article/view?id=19365 (circulation date December 24, 2017).*
2. *O. Kuznetsov. Modeling of the natural gas processing scheme in Aspen HYSYS V8.– M.–Berlin: Direct Media, 2015.– 116p.*

INFLUENCE OF SUPPORT AND PREPARATION METHOD IN GOLD CATALYZED GLYCEROL OXIDATION

А.А. Лилявина, Е.Н. Колобова, Е.Г. Пакриева
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Н. Пестряков

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, lilyavinalina@gmail.com

Glycerol is a promising reagent because it is a major co-product of biodiesel production. Its conversion into valuable products is of upmost importance for biomass valorization and it is a polyfunctional material, which is very useful as a feedstock for fine chemical synthesis.

Catalysts containing supported gold nanoparticles are considered as the most favorable for liquid-phase glycerol oxidation. In gold catalysis, the nature of the support is known to be a crucial factor because gold nanoparticle performance strongly depends on their interaction with the support, which not only influences their size and morphology, but, a variety of other properties.

In the present paper a comparative study of gold supported on different metal oxides (Al_2O_3, MgO, $MgAl_2O_4$ spinel) in liquid phase oxidation of glycerol was implemented. For each support the influence of two preparation methods, namely deposition-precipitation with urea (DPU) and sol-immobilization (THPC-protected sol) was also investigated. The aim of this study was to highlight the influence of the precursor protective layer in mediating the support effect on catalytic activity and comparing $MgAl_2O_4$ spinel with individual oxide supports.

Catalysts were characterized by the following

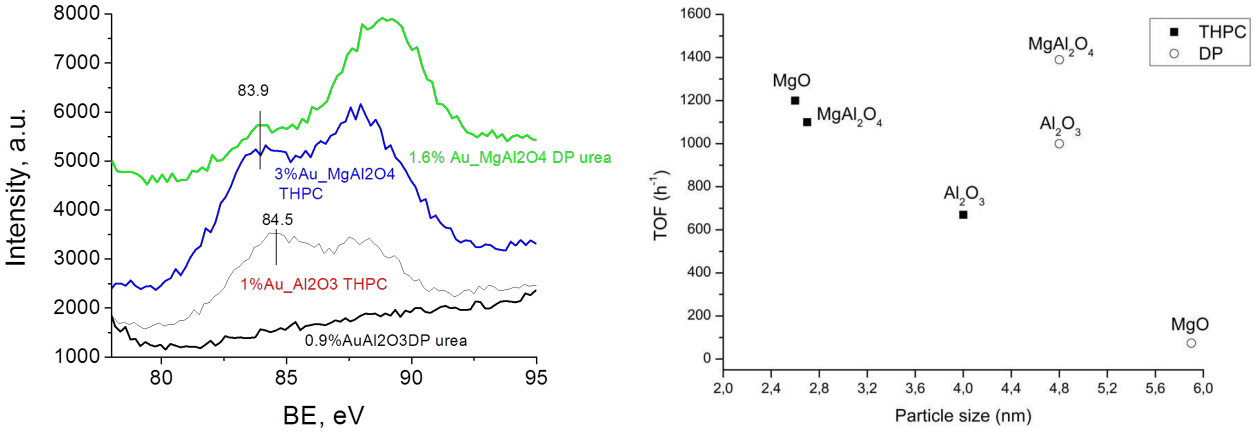


Fig. 1. *a) XPS spectra of Au 4f7/2 and 4f5/2 binding energy region of the studied catalysts; b) correlation between TOF and particle size for different supports and preparation methods*

Table 1. Catalytic activity in the glycerol oxidation of gold catalysts

Support	Au content, Wt%	Preparation method	TOF (h^{-1})	Au mean size (nm) (TEM)	Selectivity, % (at 90% of conversion)	
					C3	C2/C1
Al_2O_3	1	THPC	670	4.0	68	32
	0.9	DP	1000	4.8	64	36
MgO	1	THPC	1200	2.6	64	36
	1.1	DP	74	5.9	78	22
$MgAl_2O_4$	3	THPC	1100	2.7	65	35
		DP	1390	4.8	71	29

methods: transmission electron microscopy (TEM); X-ray diffraction (XRD); adsorption measurements, plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), catalytic tests in glycerol liquid-phase oxidation by oxygen (300 kPa) at 50 °C.

Analysis of TEM measurements showed that particle size distribution for the studied catalysts differ significantly. Average size of gold particles depends on both the support type and the preparation method.

Adsorption measurements showed that SBET did not change significantly after Au deposition for all samples except Au/MgO THPC.

XRD patterns revealed that after gold deposition, crystalline structure of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ supports were not changed neither for THPC not for DPU methods.

Data of figure 1a shows the Au 4f XPS binding energy region for the studied catalysts.

Table 1 shows the catalytic results in terms of turnover frequency based on the total amount of Au and selectivity for glyceric acid (C3), tartronic acid, (C2) and glycolic acid (C1) containing products. Figure 1b correlates the TOFs with particle size for the two series of catalysts.

For deposition-precipitation method Au/Al_2O_3 is more active than Au/MgO, while for sol immobilization, the contrary occurs and Au/MgO is more active than Au/Al_2O_3. Activities of Au catalysts supported on $MgAl_2O_4$ spinel (very little studied in the literature as support for gold deposition) are high and close to each other for catalysts prepared by both methods. A good selectivity to glyceric acid (64–78%) was observed for all the catalysts.

It is suggested that Au particle size and interaction of Au with support are activity determining parameters, while gold content do not play a significant role. This study gets an insight on the importance of the direct contact between the support and the gold particle.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF OXIDIZING REAGENTS BASED ON 2-IODOBENZENESULFONIC ACID

I.A. Mironova
Scientific supervisor – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, iam6@tpu.ru

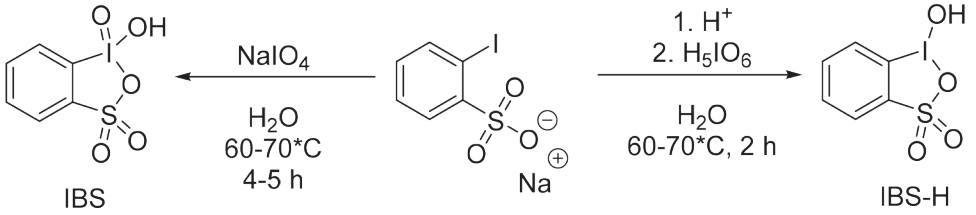
For the last 5 years, 6939 articles with the keyword "hypervalent iodine" were published in editions that are peer-reviewed by international databases such as Scopus and Web of Science. Hypervalent iodine compounds have reactivity, which is similar to transition metals, and, therefore, they have ecologically benign nature [1]. These compounds are widely used in organic synthesis as effective selective reagents for oxidation and functionalization of various organic substrates. So, for instance, hypervalent iodine reagents are utilized in reactions of C–C, C–N, C–S, C–F-bond formation, in important oxidizing transformations, rearrangements, an also in reactions that are catalyzed by transition metals [1–3, 4]. Existing reagents based on hypervalent iodine such as IBX (2-iodoxybenzoic acid) and DMP (Dess-Martin Periodinane) have limited application and require special reaction conditions. Consequently, a design of new oxidizing reagents that have high reactivity and selectivity and as well as correspond to "green" chemistry principles is highly relevant [1–2, 5].

2-Iodoxybenzenesulfonic acid (IBS) is a thia-analogue of 2-iodoxybenzoic acid. IBS exhibits stronger oxidation properties than the precursor due to the strong electron-withdrawing sulfo-group in its composition. Earlier the preparation of IBS was obstructed because of high solubility in water as well as the oxidant that is used for IBS preparation and, furthermore, IBS has high reactivity toward organic solvents. We carried out an optimization of obtaining of 2-iodoxybenzenesulfonic acid with the use of different oxidants (Scheme 1). It let to extract IBS in individual form and X-Ray analysis was conducted.

Firstly, oxidation was conducted with periodic acid but sodium 2-iodobenzenesulfonic acid was converted to acidic form by ion exchange with help of Amberlyst 15 (H+). The oxidation of 2-iodobenzenesulfonic acid proceeds with the formation of hypervalent iodine (III) compound – 2-iodosylbenzenesulfonic acid (IBS-H) (Scheme 1). This suppose was proved by 1H and 13C NMR spectroscopy.

Secondly, the oxidation with a utilization of sodium periodate was conducted in the same conditions but for the full conversion of the substrate the reaction time was increased. As a result, 2-iodoxybenzenesulfonic acid (IBS) was obtained.

The prepared reagents were investigated in oxidation reactions of various organic compounds. It was found that they were able to oxidize hydroxyl-containing substrates to carbonyl substances but it should be noted IBS-H is less active than IBS in these reactions.



Scheme 1. *Preparation of 2-iodoxybenzenesulfonic acid and 2-iodosylbenzenesulfonic acid from sodium 2-iodobenzenesulfonate*

References

1. *Zhdankin V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– 468.*
2. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.*
3. *Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.– 1–4.*
4. *Yoshimura A., Zhdankin V.V. // Chem. Rev., 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.*
5. *Dess D.B.; Wilson S.R.; Martin J.C. // J. Am. Chem. Soc., 1993.– 115.– 2488−2495.*

PLASMODYNAMIC SYNTHESIS OF NANOSCALE SILICON CARBIDE: WAYS OF OPTIMIZATION

A.R. Nassyrbayev, S.O. Pogorelova, I.I. Shanenkov
Scientific adviser – PhD in Engineering sciences, Prof. of TPU A.A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, arn1@tpu.ru

Silicon carbide has been used in many fields of human activity: power electronics, the production of abrasive materials and ceramic products for working in corrosive environments. SiC is used due to its properties: high hardness, comparable with diamond, and wear resistance, wide band gap, refractory [1]. The characteristics of the materials can be improved by using nanoparticles in their production [2].

Silicon carbide synthesis techniques are not effective enough, because they have unsatisfactory dispersity, high duration etc. The synthesis of nano-sized SiC was carried out on a coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA) [3]. This work is aimed at studying ways to optimize the plasmodynamic synthesis of nanoscale silicon carbide. Two series of experiments were carried out: changing the ratio of precursors and the influence of pressure in the reactor-chamber.

The identification of the best ratio of precursors is necessary to improve the purity of the product, to reduce the mass content of unreacted phases: silicon and carbon. Experiments with various precursors ratio (Si : C = 1.5 : 1, 2.3 : 1, 3 : 1, 9 : 1) were carried out. The intensity peaks on the X-ray diffractograms correspond to cubic silicon carbide. When the silicon content in the mixture is increased, the mass content of carbon in the synthesis product decreases.

Optimal phase composition (over 90 % silicon carbide) is achieved with a relative atomic ratio Si : C = 0.56 : 0.44 which corresponds to the mass ratio Si : C = 3 : 1. The stoichiometric equilibrium occurs when there is a lack of the carbon in the mixture, because carbon is partially produced by electroerosion from the graphite accelerating channel.

The synthesis and growth of silicon carbide crystals occurs in the head shock of plasma jet compaction. The reactor-chamber's atmosphere is located in the path of plasma propagation, thereby affecting the synthesis product.

A series with different pressures (low – 0.1 and 0.5 atm., normal – 1.0 and 1.5 atm., high – 3.0 and 5.0 atm.) was carried out to study the effect of the reactor-chamber's atmosphere pressure on the phase composition of the synthesized product.

The following dependence was revealed. The high pressure of atmosphere inhibits the propagation of plasma, thereby slowing the rate of the plasma flow. This means that the energy pT-parameters in the head shock of plasma jet compression decrease. Reducing energy parameters leads to decreasing formation of silicon carbide particles and increasing the content of unreacted silicon and carbon particles. At a low pressure, the lifetime of the quasistationary mode decreases significantly, that leads to a decrease in the content of cubic silicon carbide in the synthesized powder.

The result of this work is the optimization of the plasmadynamic synthesis of nanoscale cubic silicon carbide. The synthesis products were investigated by X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Based on the results of X-ray diffraction analysis, it was found that the optimal phase composition (over 97 % in the synthesized product) is achieved when the rector-chamber's atmosphere pressure reaches p = 1.5 atm. and the precursors ratio reaches Si : C = 3 : 1. Transmission electron microscopy provides visual proofs of synthesis nanosized product (average particle size 70 nm).

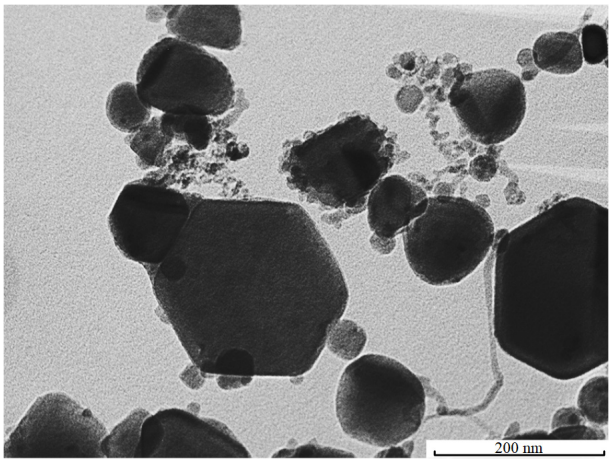


Fig. 1. *TEM-image of synthesized product*

References

1. *Andrievski R.A. Nano-sized silicon carbide: synthesis, structure and properties // Russian Chemical Reviews, 2009.– V.78.– №9.– P.821.*
2. *Klabunde K.J. Introduction to nanotechnology // Nanoscale Materials in Chemistry, 2001.– P.1–13.*
3. *Sivkov A.A., Pak A.Y. Coaxial magnetoplasma accelerator // RF Patent, 2011.– № 2431947.*

DEPENDENCE OF THE PRODUCT'S PHASE COMPOSITION ON THE RATIO OF PRECURSORS IN PLASMODYNAMIC SYNTHESIS OF TITANIUM DIBORIDE

S.O. Pogorelova, A.R. Nassyrbayev, I.I. Shanenkov

Scientific adviser – PhD in Engineering sciences, Prof. of ISE TPU A.A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, sop2@tpu.ru

In present time materials with high physic-mechanical properties are in demand. Materials based on nanostructured powder show higher properties than coarse-grained analogs. Titanium diboride (TiB_2) is an excellent powder for functional ceramics, which needs in a lot of application in industry, for example, metallurgy, mechanical engineering [1]. It can be used as surface coatings on iron, steels, refractory metals, because TiB_2 has high hardness, good wear and corrosion resistance [2].

In this paper presents one of a possible way of obtaining TiB_2 – plasmodynamic synthesis using coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA). The aim of this work was to find the optimal ratio of precursors to synthesize the phase of titanium diboride hexagonal syngony with spatial group P6/mmm. The possibility of synthesis nanopowders was shown in the work [3].

According to the aim series of experiments with different mass ratio of Ti:B precursors were implemented (26.7 : 73.3; 45.5 : 54.5; 61.1 : 38.9; 86.4 : 13.6).

Synthesized powder products without any pretreatment were analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM). Quantitative X-ray analysis was performed using the PowderCell program. The highest yield of the titanium diboride phase (96.2 %) was achieved in the experiment with a Ti : B ratio of 45.5 : 54.5, bur the average size of particles is 67.8 nm. The experiment with a boron percentage of 73 % was implemented, which from the Ti-B state diagram is the region for the production of titanium diboride. The yield of TiB_2 is 93.2 % and the particle size is the smallest in comparison with the other experiments – 56.1 nm.

The analysis of the crystal forms of the product was carried out on the basis of a set of light-field TEM and HRTEM images. There is typical bright-field image of transmission electron microscopy in figure 1. It can be seen that the product basically includes at least two types of particles. The first type is prismatic crystals of a hexagonal and dihexagonal forms, which looks like a circle in a plan. This form corresponds to the spatial group P6/mmm of the hexagonal system. The habit of a crystal can exist in several simple forms: hexagonal and dihexagonal prisms and pyramids. In other areas they can be related to the second type – crystals in the form of a cube that corresponds to the spatial group Fm3m for the corresponding phase of titanium diboride TiB cubic syngony. This product consists only of particles of two fractions: cubes and hexagons with a narrow width distribution up to 100 nm in size.

Thus, plasmodynamic synthesis of nanocrystalline particles of titanium diboride with hexagonal syngony with the spatial group P6/mmm was car-

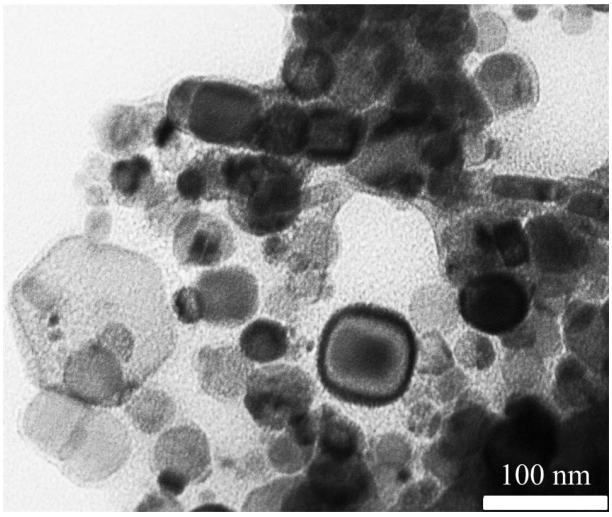


Fig. 1. *Typical bright-field image of transmission electron microscopy*

ried out. The optimal ratio of precursors Ti:B with the smallest particles 56.1 nm is 26.7 : 73.3. In the synthesized product, the predominant content of hexagonal and cubic titanium diboride particles was found.

References

1. *A.B. Zou, C. Hyang, J. Song, Z. Liu, L. Liu, Y. Zhao Mechanical properties and microstructure of TiB2-TiC composite ceramic cutting tool material. J. Eur. Ceram. Soc., 2012.– P.1–9.*
2. *M. Masanta, P. Ganesh, R. Kaul, A.R. Choudhury Microstructure and mechanical properties of TiB_2–TiC–Al_2O_3–SiC composite coatings developed by combined SHS, sol–gel and laser technology. Surf. Coat. Technol., 2010.*
3. *A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Ya. Pak, I.A. Rakhmatullin Production of ultradispersed crystalline silicon carbide by plasmodynamic synthesis. J. Superhard Mater, 2013.– P.137–142.*

FLUSHING CATHODE DEPOSIT FROM SODIUM, POTASSIUM AND LITHIUM FLUORIDES

M.A. Shipeykina, S.A. Tyurpeko, S. Seytkazy, E.Y. Konovalova
Research advisor – assistant professor F.A. Voroshilov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, mas49@tpu.ru

As a result of electrolysis of UF_4 in the molten salt FLiNaK (the composition is given in Table 1), metallic uranium is obtained [1].

In order to obtain pure uranium powder, it is necessary to separate it from fluoride salts of electrolyte (LiF, NaF, KF), complex uranium-containing salts, micro impurities that are contained because of the primary components, and also because of corrosion processes.

FLiNaK melt salts must be extracted from an economic point of view. They can be returned to the cycle, thereby reducing the cost of the resulting metallic uranium.

To solve these problems, we can offer several methods of flushing:

1) "Aqueous" way of separating the cathode deposit.

It is necessary to thoroughly reground the preformed precipitate to create a larger reaction surface.

The quantity of substance is mixed with distilled water upon the application of heat. After filtration, the residue is mixed with HCl and $AlCl_3$. The resulting solution will contain fluoride salts.

After this, it is necessary to evaporate the water in order to separate the salts. The costs of heating and evaporation of water significantly increase the cost of uranium. Therefore, it is necessary to find another, more cost-effective way of flushing the cathode deposit.

Moreover, the difficulty of this method is that it is possible to form an oxide film on metallic uranium. It is necessary to take additional measures to destroy it.

2) Flushing the cathode deposit with ethyl hydroxide.

The cathode deposit is comminuted. Quantity

Table 1. FLiNaK salt composition

Fluoride	Content, % wt.
LiF	29.21
NaF	11.7
KF	59.09

Table 2. Mass values for salt dissolution in ethanol at room temperature

Fluoride	Weight of the sample before dissolution, g	Weight after dissolution in ethanol, g
KF	0.4	0.39
LiF	0.4	0.38
NaF	0.4	0.15

Table 3. Mass values for salt dissolution in ethanol upon the application of heat

Fluoride	Weight of the sample before dissolution, g	Weight after dissolution in ethanol, g
KF	0.2	0.2
LiF	0.2	0.18
NaF	0.2	0.06

of substance is selected. Deposit is dissolved in ethyl hydroxide. During the dissolution, it is necessary to create conditions for constant mixing.

Fluorides of alkali metals are low-solubility in ethanol. But the cost of evaporating ethanol is much less than the evaporation of water.

The proposed method was tested in laboratory conditions. During the separation of the uranium powder from the electrolyte, it is found that a suspension is formed which is poorly filtered. This significantly complicates the separation of sediment from the solution.

The experimentally obtained data for solubility of salts:

From the obtained values, it can be said that the proposed method can be used as the first stage for flushing the cathode deposit (for separation from KF).

For industrial applications it is necessary to develop a fundamentally new method that will minimize the amount of waste and not increase the cost of uranium powder.

Reference

1. *M. Straka, F. Lisy, L. Szatmary. Electrolytic deposition of uranium from molten flurides by means of current pulse electrolysis. Department of Fluorine Chemistry, Nuclear Research Institute (Czech Republic).*

PAINTS FROM WASTE POLYSTYRENE

R.A. Tabarinov, S.Yu. Vasilyeva, P.A. Egorov, V.V. Vasiliev
The scientific adviser is doctor of sciences, professor O.E. Nasakin
linguist – art. teacher S.Yu.Vasilyeva

Chuvash State University named after I.N. Ulyanov
Cheboksary, Moscow Ave, 15, ecopan21@ inbox.ru

The use of chemical industry waste reduces the cost of raw materials and solves the environmental problem – environmental protection. The object of study for the production of building paints in our study was the waste polystyrene (PPP) they are formed in the manufacture of thermal insulation products and packaging.

There is a well-known shortage of construction paints. We decided to unite the above two problems. Subject to recycling PPP is used to create a lacquer base for the production of low-cost building paints.

It is known to obtain polystyrene paints, where polystyrene is used as a film-forming agent [1]. The essence of ways of reception of polystyrene paints consists in preparation of 14–25% of solutions of polystyrene (varnish) in solvent: toluene, solvent, xylene and others. The prepared varnish is mixed with plasticizers, pigments, dyes, fillers, various modifying additives and is used as a finished product for applying a protective paint (material) coating – paint. The quality of the paintwork depends on the quality of mixing (the degree of rubbing). Therefore, at this stage, special equipment is used: paint grinders, bead mills, ball mills, etc.

Disadvantages: a long time mixing stage (rubbing) and polystyrene coatings have a weak luster, which certainly affects the consumer value of the product.

According to the American patent for the production of polystyrene paint container equipped with a stirrer, load polystyrene in the form of dust or granules and the appropriate amount of solvent. The contents are stirred until the polystyrene is completely dissolved, additives (plasticizer, corrosion inhibitor) and filler, pigment(s) are introduced. The mixture is stirred to obtain a homogeneous mass [2]. Disadvantages of this method: the duration of the mixing stage of the filler and additives (plasticizer-inhibitor-pigment) with polystyrene varnish; the increased content of volatile substances at the drying stage; the faint glitter of the obtained coatings.

In this paper, the problem of improving the process by changing the parameters of existing technologies was solved. It was possible to reduce the time at the stage of mixing grinding, to reduce the content of volatile substances during drying, to increase the gloss of the finished product on the protected surfaces of metal, concrete or wood.

The task is carried out by dissolving polystyrene in a solvent, mixing with a plasticizer, filler, additive to the formation of the finished product. In the case of obtaining a PPS painted, before dissolving get painted polystyrene by extrusion at a tem-

perature of 180–230 °C granules, beads or crushed polystyrene, pre-mixed with plasticizer (medical white oil), pigments, dyes, fillers, modifying additives. Then the colored polystyrene is dissolved by mixing with a plasticizer-a mixture of styrene oligomers and methylmetacrylate.

This effect is achieved due to the fact that, unlike the one known in the proposed method for producing polystyrene paint: - happens a better distribution of pigments, dyes, fillers and various additives in painted polystyrene by extrusion at a temperature of 180–230 °C pre-moistened with a plasticizer surface of polystyrene in the form of beads, granules fragmentation or Dissolution of painted polystyrene in solvents provides a fairly complete homogenization paint, Besides reducing the content of volatile substances at the stage of drying and shorter time to receive the finished product; the aggregate of processes leads to improvement of physico-mechanical and operational performance.

To achieve this effect by directly increasing the concentration of polystyrene or the introduction of modifying additives is impossible, because the viscosity of the paint increases, which makes it difficult to process and apply to the surface. The properties of obtained dyes, the relevant Standards of external works at colouring of timber, concrete and metal.

References

1. *Reibman A.I. Protective coatings.– M.: "Chemistry", 1982.– P.78–79.*
2. *UA patent № 3394, IPC C 09 D 125/06, C 09 D 5/08, publ. 27.12.1994, Byul. PV № 6–1.*

3D PRINTED BIOCOMPATIBLE POLYLACTIDE – CALCIUM PHOSPHATE BASED MATERIAL FOR BONE IMPLANTS

N.E. Toropkov, N.S. Antonkin
Scientific Supervisor – Prof., Dr. T.S. Petrovskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, zerogooff@gmail.com

Introduction

For regenerative medicine, however, there are still areas, in which the implants fabricated from calcium-phosphate ceramics are almost irreplaceable [1, 2]. The lack of the full geometric congruence between the implant and adjacent tissues leads to the local rejection of the implant in zones with low mutual integration, which, in turn, results in the undesirable fibrous tissue formation there [1, 2]. Consequently, there is a strong demand in the implants that will perfectly fit in the bone defects and the technology capable of producing such implants with a required precision. Therefore, the further increase of the calcium-phosphate mass ratio in the composite is expected to normalize the pH level of body fluids interacting with bones and stimulate the implant resorption during the new bone growth.

Materials and methods

The desired composite material was obtained by mixing commercially available lactic acid polymer (Natural Works Ingeo 40–43d, NatureWorks LLC, USA) with HAP obtained by sedimentation method described in [1]. In order to perform the compressive strength tests and fatigue tests until the final fracture, 10 cubic samples with the side of 10 mm were printed for each material composition. In addition to that, 20 bar samples with the size of 10×10×55 mm were fabricated for the flexural strength tests as well as for the Charpy impact tests. Finally, to predict the material behavior inside the body, the composite wettability by an isotonic solution (9% NaCl) was studied by using a system KRUSS DSA30.

Result and discussion

Figure 1 presents the strength characteristics of the samples obtained under optimized printing conditions. The compression and flexural strengths of the samples improve correspondingly from 54±2 MPa to 62±2 MPa and from 42±2 MPa to 46±2 MPa (i.e. on 15% and 10%, respectively) when HAP content is increased from 5% to 30%. Charpy impact tests indicate the samples impact strength increase on 27% and vary from 4.4±0.1 kJ/m^2 to 5.6±0.1 kJ/m^2 depending on the exact material com-

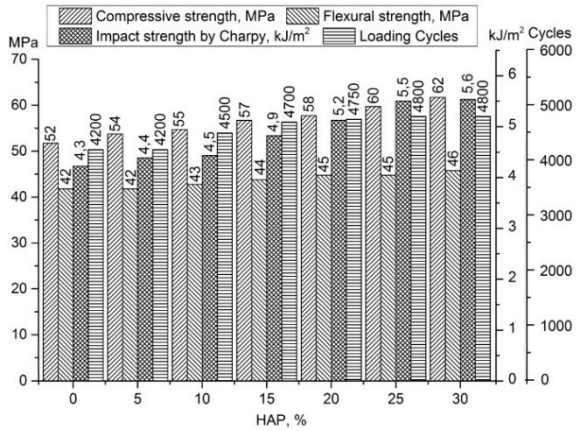


Fig. 1. *The mechanical properties of the studied samples with respect to the pure PLA*

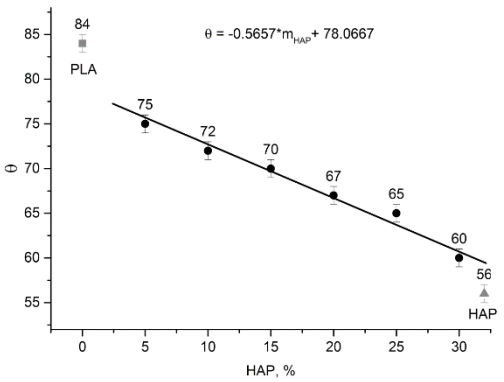


Fig. 2. *The limiting contact angle for the composites wetted by an isotonic solution*

position.

Figure 2 presents the wetting angle θ for the studied composites as a function of HAP content m_{HAP}, with pure PLA material (84±1°) and HAP based ceramics (56±1°) marked as reference points. The wettability of pure PLA by physiologic fluids is very low with the limiting angles reported in literature lying in the range of 84°–95° [2].

Conclusions

In this work, the composite biocompatible material based on PLA and HAP was developed, fabricated and analyzed. The synthesis of the initial composite powder and its processing into the filament suitable for the additive manufacturing was described in details. The optimized extrusion and printing parameters were also evaluated and discussed for a range of composites with the mass fraction of HAP varying from 5 % to 30 %. Overall, the obtained data indicated that combining HAP with PLA within a single material ensured the synergy of the physical, chemical and mechanical properties of both initial components. Thus after the successful clinical trials, the composite and fabrication approach described in this work could be implemented in the regenerative medicine for the production of implants with any arbitrary shapes.

References

1. *Ratner B.D.; Hoffman A.S.; Schoen F.J.; Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.– 851p.*
2. *Petrovskaya T.S.; Vereschagin V.I. Effectivness of the technologies of titanium implants covering, Key Engineering Materials 2015.– Vol.670.– 183–188.*

THE METHOD OF NMR FOR INVESTIGATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM IN ETHANOL – FORMIC ACID – ETHYL FORMATE – WATER SYSTEM

M.A. Trofimova, A.A. Sadaev
PhD, Associate Professor M.A. Trofimova

Saint Petersburg State University
198504, Russia, Saint Petersburg, Peterhof, Universitetsky prospect, 26, m.trofimova@spbu.ru

Development of coupled processes (these processes combine phase transition and chemical reaction) for chemical technology requires detailed information on structure and features of phase diagrams of reacting systems since phase transition that takes place during synthesis can complicate and fundamentally change realization of technological process. For example, to organize industrial synthesis of esters, it is necessary to take into account location of the heterogeneity region on phase diagram (its presence is explained by the limited mutual solubility of ester and water), since kinetics of syn-

thesis can change significantly when the chemical reaction takes place in the area of splitting of reacting mixture due to the difference in the properties of aqueous and organic coexisting phases. In this regard, for industrial technologies of synthesis, initial concentrations of reagents are chosen in such a way to avoid undesirable phase transformations and to carry out synthesis in a homogeneous solution. The object of investigation was ethanol – formic acid – ethyl formate – water system with reaction of ethyl formate synthesis at 25 °C and 35 °C. Ethyl formate is an industrially important ester used, for example, in the production of paints and varnishes and polymer materials, in pharmaceutical and food industries. To study the area of splitting of solution (i.e. liquid-liquid equilibrium, LLE), the method of nuclear magnetic resonance (NMR) was used. This method for determining of compositions of equilibrium liquid phases is a new, unconventional method for systems under study and for set task. Experimental investigation of LLE in ethanol – formic acid – ethyl formate – water system and in its ternary subsystems ethanol – ethyl formate – water and formic acid – ethyl formate – water, the experimental technique presented in a paper [1] was modified. Sample preparation was carried out in the following way: initial ternary and quaternary mixtures of known overall composition belonging to the heterogeneous area were prepared in vials (5 ml) by gravimetric method and then sealed vials were placed in a liquid thermostat. After reaching phase equilibrium (about 5 min), samples were taken from both phases into new vials (2 ml) and then auxiliary substances were added into vials: ethyl formate (standard substance), deuterated chloroform (solvent, about 90 % of sample volume) and methanol (it was added only into the samples of aqueous phase to homogenize the mixture of partially soluble water and chloroform). Finally, samples were taken from both vials (2 ml) into NMR tubes and compositions of liquid phases were studied by 1H NMR spectroscopy using 500 MHz Buker AVANCE III NMR spectrometer, equipped with a BBI probe head with inner coil for 1H nuclei. The spectra were acquired with an acquisition time of 3 s, a relaxation delay of 1 s, and a pulse with 30° flip angle; 16 scans were accumulated. The processing of the acquired spectra was carried out using Bruker TopSpin software. The uncertainty of determination of peaks' areas is estimated to be 3 %. The peaks in NMR spectrum could be assigned to particular sets of chemically equivalent nuclei. The peak area is directly proportional to the number of nuclei in the corresponding set. If the components of a solution under study and assignment of peaks are known, then it is possible to calculate molar fractions from the values of peaks' areas. About 50 experimental point were obtained for each temperature. After processing the spectra and determining the compositions of coexisting phases, the data were visualized using Origin 9.5 software, 3D solubility surface (a set of tie-lines connecting the points of composition of coexisting phases) was presented in concentration tetrahedron. Such presentation allow estimate exactly form, size and position of the surface (i. e. heterogeneous area) of system under study at 25 °C and 35 °C: the surface is located inside the concentration tetrahedron, it passes near the edge «ethyl formate – water» (this edge corresponds to the binary subsystem with limited solubility), the surface is ended with two triangular faces corresponding to the ternary subsystems "ethanol – ethyl formate –water" and "formic acid – ethyl formate – water", it occupies relatively small part of the concentration tetrahedron (total concentration of acid and alcohol on the surface does not exceed 0.25 mole fraction). The results of investigation contribute to development of the fundamental thermodynamic theory and the thermodynamics of multicomponent liquid-phase systems with chemical interaction; they complete the picture of phase behavior of the systems with reaction of ester synthesis; the results can also be used, for example, to develop new and optimize existing industrial processes of ester synthesis with the aim of increase of their environmental friendliness, energy efficiency and resource saving.

The study was carried out using the funds of grant of Russian Science Foundation (project № 17-73-10127).

References

1. *Golikova A., Samarov A., Trofimova M., Rabdano S., Toikka M., Pervukhin O., Toikka A. // Journal of Solution Chemistry, 2017.– V.46.– I.2.– P.374–387.*

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF FLAME RETARDANCY OF PHOSPHORYLATED MALONIC ESTER DERIVATIVES

S. Zhussupov, M.A. Shepelenko, I.P. Khan
Scientific adviser – Ph.D., Associate Professor of the Department of Organic Chemistry and Polymers Ye.V. Minayeva
Linguist – Ph.D., Professor of the Department of Organic Chemistry and Polymers L.M. Sugralina
Karaganda State University named after Ye.A. Buketov
100028, Karaganda, Universitetskaya, 28 str, frost-bayt@mail.ru

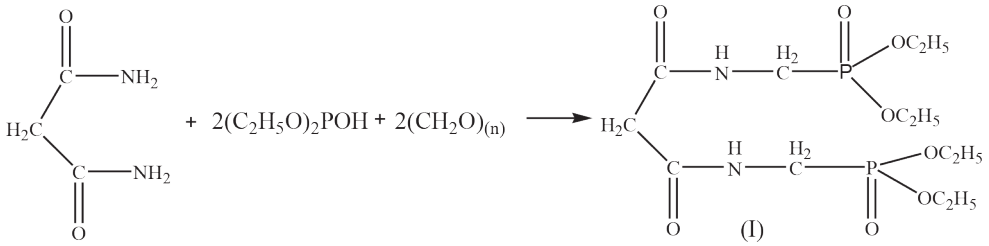
Earlier various phosphorylated derivatives of malonic ester, in particular, diamide of phosphonomalonic acid were synthesized by us and its flame retardancy was investigated [1]. In order to synthesize new flame retardants and estimate their flame retardant efficiency, the diamide of malonic ester was introduced into the classical Kabachnik-Fields reaction. It is known that this reaction is widely used in preparative organic chemistry of phosphorus to produce a wide variety of compounds [2]. The reaction was carried out by equimolar mixing of malonic ester diamide, dialkylphosphite and paraform in a benzene medium.

Further the acid hydrolysis of the diphosphonate derivative (I) has been carried out and there has been obtained the corresponding diamidodiphosphonic acid (II), which potentially possesses flame retardancy, since phosphonic acids are widely used as substances that reduce flammability [3].

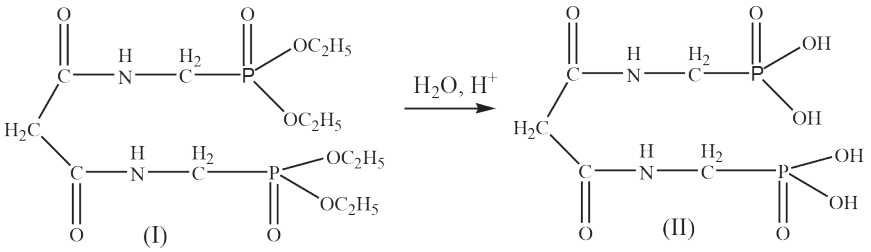
The structure of synthesized compounds (I) and (II) was proved by the data of IR and NMR spectroscopy.

The flame retardant efficiency was estimated according to the State Standard P 50810-95 [4]. After the flammability test, such parameters as the afterflame time and afterglow time were recorded and the char length was measured. Flammability tests were carried out for five samples for each type of determination. The average flammability test data is presented in Table 1. After the fire treatment, fabric samples that were not impregnated with the test solutions burned to the edge.

As can be seen from Table 1, fabric samples treated with 2.5% and 10% solutions of deriva-



Scheme 1.



Scheme 2.

Table 1. Flammability test data

Fabric	Add-on %	Afterflame time, sec	Afterglow time, sec	Char length, mm
Control sample	–	26.8±0.3	75.9±0.2	>22
A sample treated with a 2.5% solution of the derivative (II)	5%	9.5±0.7	0	4.2±0.3
A sample treated with a 10% solution of the derivative (II)	19%	4.0±0.1	0	3.5±0.1

tive (II) have lower values of afterflame time and the char length. There is no afterglow time for the studied fabric samples, as compared to the control sample. According to the results of the flammability tests carried out, the derivative (II) belongs to the class of hardly flammable substances, but is most effective in the form of an impregnating solution with a concentration of 10%.

References

1. *Salkeeva L.K., Taishibekova E.K., Minaeva E.V., Shibaeva A.K., Kasenov R.Z., Salkeeva A.K., Muratbekova A.A. // Zhurnal Obschei Khimii, 2013.– Vol.83.– Issue.4.– P.571–574.*
2. *Kabachnik M.I., Medved T.Ya. // Izv. Akademii Nauk SSSR, 1954.– №5.– P.1024–1027.*
3. *Gladyshev G.P., Yershov Yu.A., Shustova O.A. Stabilizatsiya termostoikikh polymerov.– Moscow: Khimiya, 1979.– 271p.*
4. *State Standard P 50810-95// Pozharnaya bezopasnost' tekstil'nykh materialov. Tkani dekorativnye metod ispytaniya na vosplamenyaemost' i klassificatsiya.*

Секция 8 Химическая технология полимерных материалов

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФОРМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Ж.Т. Арыстанова, Л.Ж. Жапарова, Т.С. Жумагалиева

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, zhansaule.kz@.mail.ru

В настоящее время полимерные материалы благодаря своим уникальным свойствам стали применяться во всех областях науки и техники. Полимеры на сегодняшний день служат человечеству не только строительными и упаковочными материалами, применяются в производстве одежды и пищи, но и заменяют человеческий орган.

Особая роль полимерным материалам отводится при применении их в медицинских целях. Так, использование полимеров в медицине началось с различных хирургических приспособлений, упаковок для лекарств, шприцев, жгутов, контактных линз, имплантатов и др. Применение полимеров в этой области обусловлено их преимуществами по сравнению с традиционными материалами. Помимо вышеназванных целей, высокомолекулярные соединения, допущенные к использованию в медицине, также представляют интерес в качестве систем доставки лекарственных препаратов в виде полимерных наночастиц и нанокапсул [1, 2].

Полимерные наночастицы – это лекарственная форма нового поколения. Они, при правильно подобранной комбинации, способны находить определенный орган и доставлять лекарство в нужном количестве, таким образом обеспечивать контролируемую подачу лекарственного вещества. Наночастицы, как правило, конструируются на основе биодеградируемых полимеров, таких как, полиалкилцианоакрилаты, полимолочная кислота и ее сополимер с гликолевой кислотой, и многих других.

Уже более 10 лет на базе химического факультета Карагандинского государственного университета имени академика Е.А. Букетова проводятся исследования, направленные на синтез и изучение физико-химических характеристик новых форм лекарственных препаратов в виде полимерных наночастиц и нанокапсул; а также возможность их применения в противоопухолевой и противотуберкулезной терапиях. При этом в качестве полимерных основ использованы ряд биодеградируемых природных и синтетических полимеров (полимолочная кислота, полилактид, поли-D,L-лактидгликолид, серный альбумин, полиалкилцианоакрилаты). Иммобилизацию лекарств в полимерные наночастицы и нанокапсулы проводили различными способами (методами эмульсионной полимеризации, десольвации, наноосаждения и др.).

В результате исследований найдены оптимальные условия синтеза (pH среды, температура, растворитель; концентрации мономера, лекарства, стабилизатора, десольватирующего агента; соотношение полимер:лекарство, и др.) полимерных наночастиц, иммобилизованных противотуберкулезными (п-аминосалициловая кислота, капреомицин, изониазид, фарестон), а также такими противоопухолевыми препаратами, как Таксотер и отечественным препаратом «Арглабин», а также гепатопротекторным препаратом силимарин; наработаны методики получения наночастиц полимерных форм вышеперечисленных лекарств.

Полученные наночастицы обладают удовлетворительными физико-химическими характеристиками (размеры частиц находятся в интервале 100–500 нм, значения полидисперсности систем варьируют в интервале 0,01–0,1) и являются перспективными в качестве систем доставки лекарств. Степень включения или степень связывания – является важным показателем при получении систем «полимер-лекарство», так как этот параметр указывает на эффективность того или иного способа иммобилизации лекарства в

полимерную матрицу. В связи с этим, определены степени связывания лекарственных веществ с полимерами, которые составили более 27% (капреомицин), 70% (Арглабин), 90% (ПАСК), 50% (изониазид, силимарин).

При получении полимер-иммобилизованных комплексов лекарственных препаратов, немаловажным является изучение высвобождения лекарственного вещества из полимерных матриц, что определяет их применимость в качестве систем доставки лекарств. В связи с этим, нами исследованы характер и степень высвобождения лекарственных веществ из матриц синтезированных полимерных наночастиц, что показало перспективность использования полученных систем для транспорта вышеприведенных препаратов [3].

Список литературы

1 *Платэ Н.А., Васильев А.Е. // Высокомолекулярные соединения, 1982.– Т.А.– 24.– №4.– С.675–695.*

2 *Батырбеков Е.О., Мошкевич С.А., Жубанов Б.А. и др. Полимерные лекарственные препараты пролонгированного действия.– Алматы, 1995.– 220с.*

3 *Kreuter J. Nanoparticles: Colloidal Drug Delivery Systems.– New-York: Marcel Dekker, 1994.– 344p.*

4 *Burkeev M.Zh., Zhaparova L.Zh., Tazhbaev E.M., et al. // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2016.– V.50.– №9.– P.608–612.*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.К. Байдуллаева[1], Е.Е. Ергожин[2], Н.А. Бектенов[2], К.А. Садыков[2], Г.Е. Абдралиева[2], К.М. Калмуратова[2], С.Б. Рыспаева[2]

Научный руководитель – д.х.н., гнс лабораторий ионообменных смол и мембран, профессор Н.А. Бектенов

[1]Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет имени К.И.Сатпаева

[2]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»

050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106, ainasha.kz@list.ru, bekten_1954@mail.ru

С развитием теории и практики ионного обмена, все большее внимание уделяется комплексообразующим смолам, способным к селективному поглощению одного или нескольких видов ионов [1–3].

Нами изучены возможности получения комплексообразующих ионитов на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) и оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ), нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК). Найдены оптимальные условия синтеза, изучены физико–химические свойства ионитов. Исследованы ИК–спектроскопия и кривые потенциометрического титрования полученных ионитов.

С помощью сканирующего электронного микроскопа был снят 500-кратный увеличенный поверхностный слой сорбентов ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ. Найденные на снимке поры помогают удерживать ионы металлов внутри катионита и сохранять их в себе устойчиво. СЭМ идентифицирует поверхностный слой ионита и количество элементов содержащих в нем. Синтезированные катиониты содержат большое количество углеродных, кислородных и фосфорных элементов. В составе ионитов ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ доминируют атомы углерода и кислорода.

В настоящее время широко используется компьютерное моделирование атомных и электронных структур систем различной сложности. Известны многие вычислительные комплексы и программные продукты, как известно, выполняющие квантовую химию: Gaussian, ChemCraft, Gamess, HyperChem и другие [4].

В представленной работе квантово-химические расчеты проводились с помощью пакета HyperChem. На основе предположительной струтурной формулы ГМА-АкН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ изучены квантово-химические показатели молекул ГМА, АКН, НТФК и ОЭДФ в фосфорсодержащих катионах. Определены

квантово-химические показатели модельной геометрической структуры ионитов, а также расчитаны длина контакта, атомный заряд и углы между атомами. Исходя из данных квантово- химических расчетов, предположительно можно узнать какие свойства показывают иониты. Например, цианидные группы в молекулах АКН из за сохранения своих свойств, могут сорбировать благородные и тяжелые металлы. А фосфорнокислые группы которые не взаимодействовали с эпоксигруппами могут участвовать в сорбции металлов.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод:

1. Установлено, что образцы сорбентов обладают хорошими физико-химическими характеристиками, т.е. достаточной хелатной структуры, способной обеспечить хорошую сорбционную способность ионитов.
2. Проведены квантово-химические расчеты исследуемых опытных образцов и построены предположительные структурные формулы полученных катионитов в различных формах.
3. Полученные результаты позволяют ожидать успешного применения исследованных опытных образцов для извлечения ионов тяжелых и радиоактивных металлов из растворов.

Список литературы

1. *Землянская А.И. Исследование физико-химических и кислотно-основных свойств новых образцов анионитов SYNTHES EV 013 И SXR 002 // Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки: сб. ст. по мат. IX междунар. студ. науч.-практ. конф. №9.– URL: sibac.info/archive/nature/StudNatur 2004.04.2013.*
2. *Херинг Р., Хелатообразующие ионообменники.– М.: Мир, 1967.– 279с.*
3. *Shaulina L.P., Ermakova T.G., Kuznetsova N.P., Prozorova G.F. Concentration of gold ions with complexing sorbents on the basis of 1-vinyl-1,2,4-triazole // Вестник бурятского государственного университета, 2014.– №3.– 24.– С.99–102.*
4. *Юдин А.Л., Лаб.практикум «Квантово- химическое моделирование соединений в пакете HyperChem»: учеб.-метод. Пособие / ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».– Кемерово, 2013.– 175с.*

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНОГЛИН В ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.А. Байкова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, baikova_natasha_92@mail.ru

Повышенный интерес в использовании наночастиц как наполнителя в композитах связан с получением материала с уникальными свойствами, способным адекватно реагировать влиянию внешних воздействий.

В качестве наполнителя используют органоглины, способные самопроизвольно диспергироваться [1], улучшая свойства матрицы полимера. Объяснить улучшение прочностных характеристик для композиционных материалов с нанонаполнителями можно снижением макроскопической дефектности и увеличением поверхностной площади контакта с полимерной матрицей, что и приводит к улучшению физико-механических свойств [2].

Методика получения образцов

В качестве мономера применяли дициклопентадиен (ДЦПД).

В качестве органоглины был использован галлуазит, модифицированный диалкил(C_{16}–C_{18}) диметиламмоний хлоридом.

Очистка мономера от продуктов окисления проводилась кипячением с металлическим натрием при 100–105 °С в течение 4 часов, затем двух-стадийной дистилляцией: отгонкой в вакууме низкокипящих примесей при 95 °С, далее отгонка чистого мономера.

К расчетному количеству ДЦПД были добавлены ингибиторы Irganox 1010 (0,1%) и

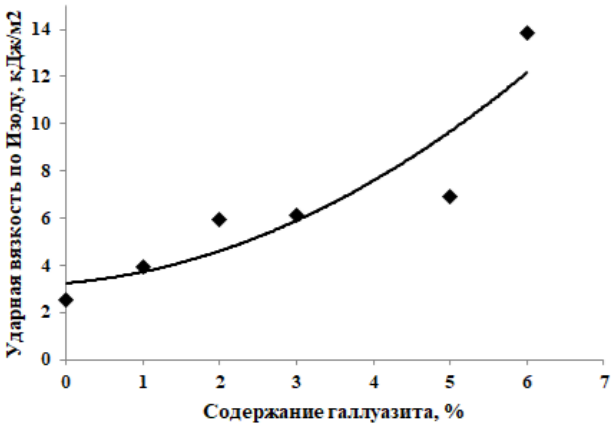


Рис. 1. *Зависимость ударной вязкости композита от концентрации галлуазита*

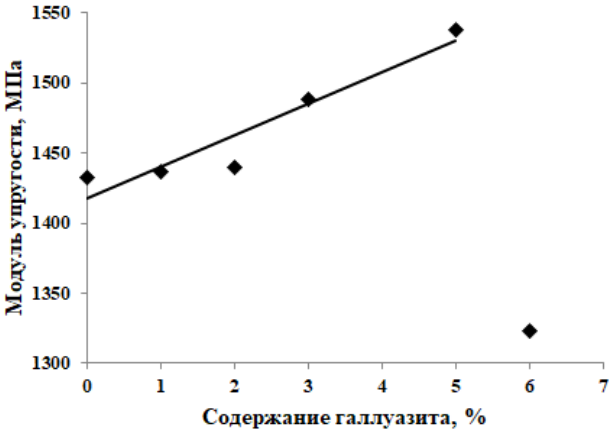


Рис. 2. *Зависимость модуля упругости при изгибе композита от концентрации галлуазита*

Irgafos 168 (0,1%). Наполнитель перемешивали с мономером при помощи роторного диспергатора.

При полимеризации использовался рутениевый катализатор Шрока-Граббса при соотношении к мономеру 1 : 10000 мас.

Форма с композицией выдерживалась при 80 °С в течении 30 минут, затем в течении 60 минут поднимали до 180 °С, после чего при температуре 180 °С выдерживали 60 минут.

Охлажденную пластину извлекли из формы, изготовили образцы для испытаний на ударную вязкость по Изоду, изгиб и разрыв.

На рисунках 1–3 показаны графики зависимостей физико-механических свойств композиций от степени содержания наполнителя.

При росте степени наполнения от 0 до 6% наблюдается увеличение значений ударной вязкости от 2,5 кДж/м^2 до 13,8 кДж/м^2, т.е. в 5,5 раз больше начального значения.

Модуль упругости при изгибе и разрыве в интервале концентраций от 0 до 5% возрастает от 1432 мПа до 1537,87 мПа и от 1788 до 1880 мПа соответственно. Снижение показателей наблюдается при дополнительном введении

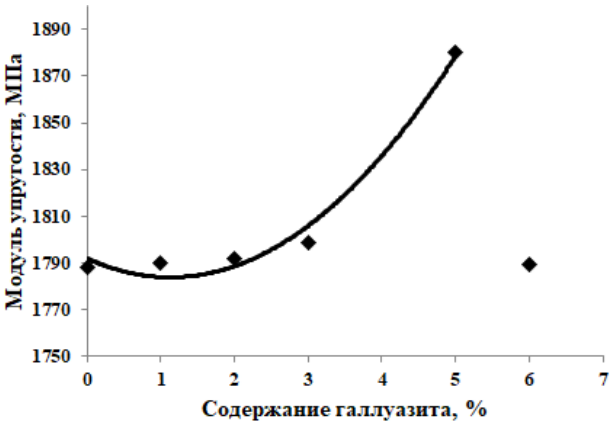


Рис. 3. *Зависимость модуля упругости при разрыве композита от концентрации галлуазита*

1% модифицированного галлуазита до 1325 мПа и 1793 мПа для модуля упругости при изгибе и разрыве соответственно.

Снижение модуля упругости при изгибе и разрыве при введении количества наполнителя более 5% объясняется существованием предела степени наполнения, при повышении которого возможно образование агломератов микроразмеров, изменяющих характеристики композитов.

Список литературы

1. *Наседкин В.В., Демиденок К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования. // Актуальные инновационные исследования: наука и практика, 2012.– №3.– С.2.*
2. *Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Наносиликаты и полимерсиликатные нанокомпозиты // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2010.– №2.– С.10–25.*

ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ) ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА АНТИФРИКЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ И МЕДИЦИНЫ

Д.Г. Буслович[1,2], В.О. Алексенко[1,2], Ю.В. Донцов[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин[1,2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, svp@ispms.tsc.ru

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dgb2@tpu.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладая низким коэффициентом трения, приемлемыми прочностными характеристиками, а также высокой износостойкостью, используется для производства антифрикционных изделий различной формы и размеров в отраслях экономики [1]. Однако, из-за большой длины полимерных цепей СВМПЭ имеет чрезвычайно низкий показатель текучести расплава (ПТР – 0,06 г/10 мин) [2], что не позволяет его перерабатывать традиционными для полимеров методами производства, такими как шнековая экструзия, литье под давлением и др. При этом вопросы повышения экструдируемости композитов на основе высокомолекулярной матрицы, в частности СВМПЭ, остаются не решенными и по сей день.

В настоящей работе исследованы показатель текучести расплава, механические и триботехнические характеристики полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ, наполненного промышленно выпускаемыми совместимыми сополимерами (HDPE–g–VTMS, PP–b–LLDPE, PEX–b) с целью увеличения текучести расплава СВМПЭ.

На основании полученных результатов (рис. 1) показано, что износостойкость полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена при умеренных скоростях скольжения (0,3 м/с) и нагрузках

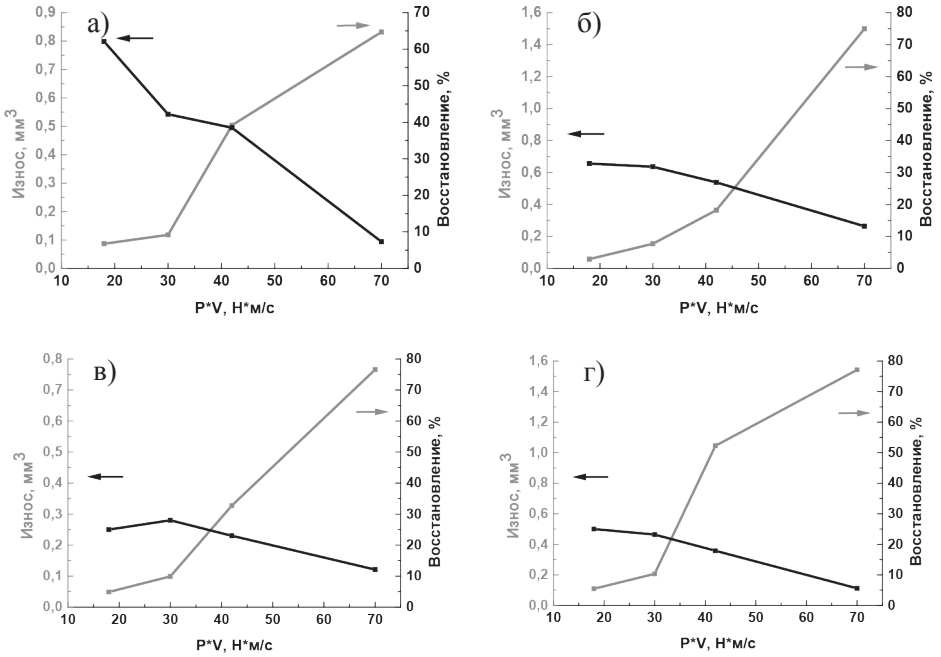


Рис. 1. *Величина износа (мм^3) и упругого восстановления (%) для СВМПЭ (а) и композиций СВМПЭ + 10 вес.% PEX–b (б), СВМПЭ + 10 вес.% HDPE–g–VTMS (в), СВМПЭ + 10 вес.% PP–b–LLDPE (г) в условиях сухого трения скольжения при скоростях 0,3 и 0,5 м/с, при нагрузках 60 и 140 Н на стадии установившегося изнашивания*

(60 Н) увеличивается в 2–3 раза по сравнению с чистым СВМПЭ. При нагрузке 140 Н износостойкость как СВМПЭ, так и композитов на его основе уменьшается практически в 2 раза. Упругое восстановление [3] композитов, как характеристика в определенной степени пропорциональная износостойкости при сухом трении скольжения, значительно меньше, чем у чистого СВМПЭ (снижается с 62 % до 28 % при скорости 0,3 м/с и нагрузке 60 Н).

В данной работе были определены условия эксплуатации (скорость, нагрузка) для материалов из экструдируемых полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для приложений в машиностроении и медицине.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» Министерства образования и науки РФ; Соглашение №14.604.21.0154, идентификатор проекта RFMEFI60417X0154.

Список литературы

1. *Kurtz S.M. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement.– L.: Academic press, 2004.– 379p.*
2. *Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., and Dontsov Yu.V. // AIP Conf. Proc., 2017.– 1915.– P.020005-1–020005-5.*
3. *Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. // Успехи химии, 2005.– Т.74.– №3.– С.285–303.*

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-ИЗОБУТИЛАЦЕТАТА

Л.Е. Великоречина, Р.Р. Даянова
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока,
к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, velikore4ina@yandex.ru

Дициклопентадиены являются универсальными мономерами и в последние несколько десятилетий получили значительное внимание в области полимеризации метатезиса кольца (ROMP). Их низкая стоимость, высокая реакционная способность и склонность к образованию жестких, сильно сшитых материалов сделали их хорошим выбором для реакции литьевого формования [1].

Трициклические олефины могут быть полимеризованы различными катализаторами метатезиса до высокой молекулярной массы. В зависимости от выбранной каталитической системы образуются полимеры с разным строением основной цепи. Метатезисная полимеризация норборненов протекает с раскрытием цикла, открыв натянутое норборненное кольцо и удерживая менее напряженное циклопентеновое кольцо, с образованием, как правило, полимеров линейного строения [2, 3]. В большинстве конструкций норборнен-мономеров вводится связь между полимеризуемой группой и функциональным фрагментом. Одним из самых распространенных заместителей норборненов являются простые и сложноэфирные группы.

В подавляющем большинстве случаев эти связи представляют собой сложные эфиры карбоновых кислот. Исследование функционально разнообразных мономеров имеет первостепенное значение, чтобы иметь возможность прогнозировать и адаптировать важные свойства и характеристики полимера [4].

В последнее время наиболее часто используемыми на основе норборнена являются N-замещенные норборнен карбоксиимиды. Целью данной работы является синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-изо-бутилацетата. Порядок синтеза представлен на схеме. На первом этапе получали эндиковый ангидрид (1) взаимодействием малеинового ангидрида и дициклопентациена.

Реакцию проводили при температуре 190 °С в течение 2 часов. После этого реакционную массу охлаждали и оставляли на 12 ч. при комнатной температуре. Белый кристаллический продукт отфильтровывали и перекристаллизо-

вывали из хлорбензола. После этого продукт высушивали при 50 °С.

На второй стадии получали изобутиловый эфир аминоуксусной кислоты (2). К спиртовому раствору тионил хлорида добавляли глицин. Смесь перемешивали в течение 48 часов при комнатной температуре. Удаляли растворитель под вакуумом. После этого остаток охлаждали и суспендировали с диэтиловым эфиром. Белый кристаллический продукт отфильтровывали и сушили.

Мономер (3) получали реакцией присоединения эндикового ангидрида и гидрохлорида изо-бутилового эфира аминоуксусной кислоты. Структура мономера была подтверждена ИК-спектроскопией, ЯМР ^{1}H и ^{13}C, а так же масс-спектроскопией.

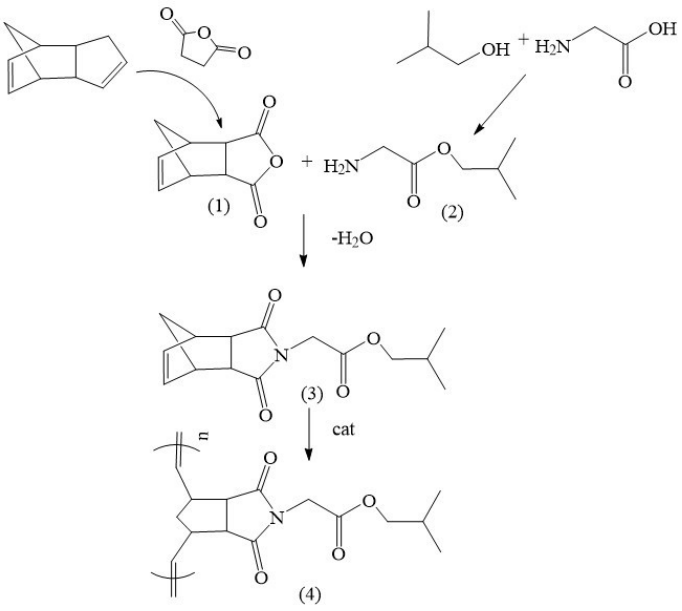


Схема 1.

Полимеризацию 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изобутил-ацетата проводился в атмосфере азота на масляной бане в присутствии катализатора Ховейды-Граббса II (соотношение 10000/1). Для более полного превращения использовали ступенчатый нагрев. По результатам ТГА можно утверждать, что полученный полимер устойчив до температуры 360 °С.

Список литературы

1. *J. Rule, and J. Moore // Macromolecules, 2002.– 35(21).– P.7878–7882.*
2. *Финкельштейн Е.Ш. и др. // Успехи химии, 2011.– 80.– С.362–383.*
3. *S. Hayano, Y. Takeyama, Y. Tsunogae, I. Igarashi // Macromolecules, 2006.– 39(14).– P.4663–4670.*
4. *J. Carlise, R. Kriegel, W. Rees, M. Weck // J. Org. Chem., 2005.– 70(14).– P.5550–5560.*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ ПДЦПД СКЭПТ-30

Д.Ю. Герман, С.В. Абрамов
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

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

В настоящее время всё больше внимания уделяют полимерным композиционным материалам. Среди полимеров особое место занимает полидициклопентадиен (ПДЦПД) и композиции на его основе, благодаря его высоким прочностным характеристикам и химической инертности [1]. Введение в ПДЦПД различных эластомеров позволяет получать материал с набором оптимальных физико-механических характеристик. В данной работе в качестве модификатора использовался этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ).

Этиленпропиленовый каучук не содержит двойных связей в молекуле, бесцветный, имеет отличную стойкость к воздействию тепла, света, кислорода и озона [2].

Выбор этого эластомера обоснован тем, что его структура содержит дициклопентадиеновые звенья, которые имеют ненасыщенные двойные связи и, возможно, вступают в реакцию сополимеризации с дициклопентадиеном (рис. 1).

В работе исследовались физико-механические свойства композиционных материалов на основе ПДЦПД, содержащих от 1 до 5 % синте-

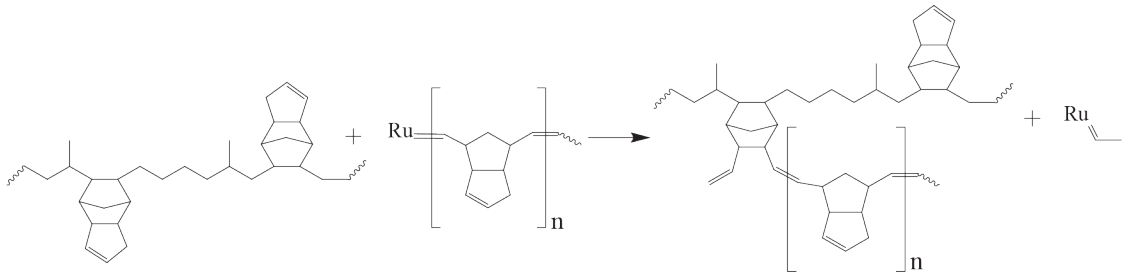


Рис. 1. *Возможный механизм образования сополимера ПДЦПД-СКЭПТ в процессе полимеризации дициклопентадиена*

Таблица 1. Физико-механические свойства полученных композитов

Показатель	Прочность при разрыве $\sigma_{рр}$, МПа	Модуль упругости при растяжении $E_р$, МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_{рр}$, %	Модуль упругости при изгибе $E_{изг}$, МПа
ПДЦПД+1% СКЭПТ-30	–	1092,52	46	1163,38
ПДЦПД+2% СКЭПТ-30	20,42	1407,11	2,7	1152,45
ПДЦПД+3% СКЭПТ-30	32,17	1458,79	15	1075,72
ПДЦПД+4% СКЭПТ-30	33,73	1365,1	28	982,29
ПДЦПД+5% СКЭПТ-30	34,057	1422,09	28	1099,58

тического каучука марки СКЭПТ-30.

Дициклопентадиен очищали путём его кипячения с металлическим натрием при температуре 130 °С в течении 4 часов в инертной атмосфере. Затем при данной температуре и давлении 200 mbar отгонялся предгон, содержащий непрореагировавшие с натрием окисленные формы дициклопентадиена. После удаления окислов из реакционной массы, при той же температуре и давлении 50–80 mbar отгонялся чистый дициклопентадиен. Параллельно растворяли каучук в ксилоле при температуре 80 °С, после чего смешивали с чистым дициклопентадиеном и отгоняли растворитель.

Полимеризацию проводили в форме при 180 °С при соотношении мономера к рутениевому катализатору Ховейды-Граббса 2 поколения, равном 10000 : 1.

Для всех полученных композитов определяли относительное удлинение при разрыве, а также модуль упругости при растяжении и изгибе. Результаты исследований представлены в таблице 1.

В результате исследования было выявлено постепенное увеличение прочности при разрыве, модуль упругости при этом меняется незначительно, также увеличивается относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при изгибе постепенно снижается в композитах с содержанием каучука от 1 до 4%, однако при концентрации каучука 5% происходит увеличение.

Список литературы

1. *В.В. Лебедев. // Восточно-европейский журнал передовых технологий, 2012.– Вып.59.– С.21–23.*
2. *Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука.– М.: Химия, 2008.– 357с.*

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН

А.Д. Горюнов, К.С. Прокопчук
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

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

Современный мир резин очень широк, и каждый вид резины имеет свои достоинства и недостатки. Но среди широкого выбора особое место занимают силиконовые резины (СР). Эти эластичные материалы получают вулканизацией высокомолекулярных кремнийорганических соединений – полиорганосилоксанов. Внешне они похожи на синтетическую или обычную натуральную резины.

Полиорганосилоксанам присущи высокая стойкость к термической и термоокислительной деструкции, морозостойкость и высокие диэлектрические показатели, которые сохраняются во влажной среде и при температурах выше нормальных условий [1].

Связи кремния заняты в первую очередь метильными радикалами, что и объясняет сходство с обычными сортами резины. Наряду с метильными группами полимерная цепь содержит небольшой процент алкиленовых групп, в первую очередь – винильных, что повышает реакционную способность при перекисном образовании сетчатых структур.

Вследствие своей особой химической структуры СР обладает рядом свойств, позволивших ей занять свою нишу в промышленности. Особенностью СР является малая зависимость физико-механических свойств от температуры.

Группировки атомов кремния и кислорода обуславливают жесткость и твердость СР, а органические радикалы – её эластичность. Физико-химические свойства СР могут меняться в очень широких пределах в зависимости от природы и величины органических радикалов, от степени полимеризации конечного продукта и других факторов [2].

Целью работы является ознакомление с технологией производства СР с последующим изго-

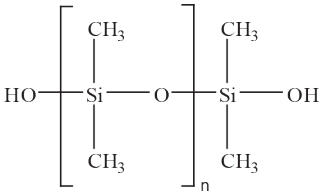


Рис. 1.

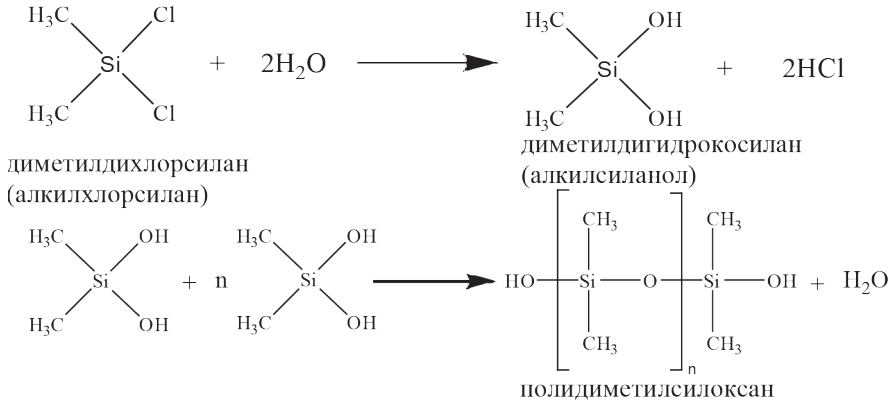


Рис. 2.

Таблица 1. Влияние строения пероксида на процесс вулканизации

Пероксид	Температура вулканизации, °С	Давление вулканизации, МПа	Применение СР
Бис-(2,4-дихлорбензоил) пероксид	250–400	0,1	Изготовление шлангов, кабелей, профилированных изделий
2,5-диметил-2,5-ди(тетрабутил перокси)гексан	170	3,9–7,85	Изготовление изделий литьем под давлением и литьевым прессованем

товлением опытного образца.

Полиорганосилоксаны получают гидролизом алкил(арил)хлорсиланов с последующей поликонденсацией образовавшихся алкил(арил) силанолов, которые весьма реакционноспособны [1]:

Обязательным этапом в производстве СР является вулканизация. При вулканизации СР используют различные органические пероксиды, например: 2,5-диметил-2,5-ди(тетрабутилперокси)гексан, бис-(2,4-дихлорбензоил)пероксид. Смесь перед вулканизацией подвергают вальцеванию, для удаления воздуха из массы. Вулканизацию проводят в пресс форме под давлением от 3,9 до 7,85 МПа.

Во время работы был проведен пробный синтез СР в НПК «ПолиПласт», включающий предварительное вальцевание и вулканизацию при температуре 120 °С и давлении 5 МПа.

Список литературы

1. *Коршак В.В. Технология пластических масс.– М.: Химия, 1985.– 560с.*
2. *Воробьев А. // Компоненты и технологии, 2004.– №2.– С.174–175.*

МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-ИЗОПРОПИЛ АЦЕТАТА

Е.В. Дудик, Н.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Наиболее популярным среди методов исследования кинетики метатезисной полимеризации (ROMP) и возможно самым эффективным является метод ЯМР-спектроскопии. Благодаря тому, что образование полимерной цепи вызывает смещение резонансов олефиновых протонов в область более сильного поля, становится возможным различить линии мономера и полимера в ЯМР-спектре.

В литературных источниках, касающихся полимеризации N-замещенных норборнен дикарбоксиимидов, редко описываются свойства получаемых полимеров и не упоминается о закономерностях их получения. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и термодинамики метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата при помощи метода ^{1}H ЯМР, исследуя полимеризацию *in situ*.

Кинетику полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата (**1**) под действием [1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-и-

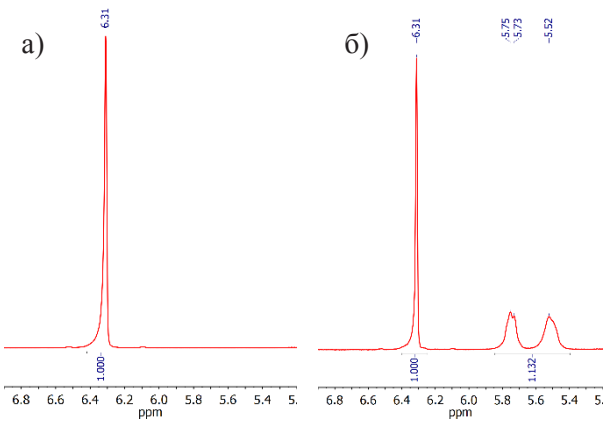


Рис. 1. *Фрагменты ЯМР-спектров **1** в начале реакции (а) и через 90 мин (б) (температура – 21,9 °С, концентрация 2 – 0,354 моль/л, концентрация 1 – 5,3•10^{-4} моль/л)*

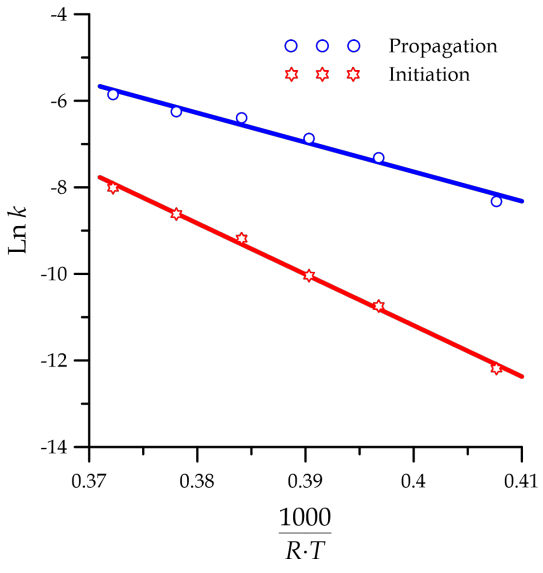


Рис. 2. *Аррениусовские зависимости для полимеризации **1** под действием **2***

Таблица 1. Значения наблюдаемых констант скоростей реакций инициирования и роста цепи и активационные параметры метатезисной полимеризации **1** под действием **2**

T, K	1000/RT	$10^3 \cdot k_0$, л • моль$^{-1}$ • с$^{-1}$	$10^5 \cdot k_i$, л • моль$^{-1}$ • с$^{-1}$	k_i/k_0	ΔH_0, кДж • моль$^{-1}$	A_0, л • моль$^{-1}$ • с$^{-1}$	ΔH_i, кДж • моль$^{-1}$	A_i, л • моль$^{-1}$ • с$^{-1}$
295,05	0,408	0,24	0,51	0,02				
303,15	0,397	0,66	2,16	0,03				
308,15	0,390	1,04	4,36	0,04				
313,15	0,384	1,67	10,3	0,06	–68	$3{,}18 \cdot 10^8$	–118	$4{,}33 \cdot 10^{15}$
318,15	0,378	1,93	18,1	0,09				
323,15	0,372	2,85	33,2	0,12				

мидазолидинилиден]-дихлоро-(2-(N,N-диметиламинометил) -бензилиден)рутения (**2**) изучали методом ^{1}H ЯМР. Опыты проводили по следующей процедуре. В ампулу для анализа помещали смесь 50 мг мономера 1 и 400 мкл растворителя $CDCl_3$ и записывали спектр полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 200 мкл раствора 1 мг катализатора 2 в 1000 мкл $CDCl_3$ (концентрация мономера 0,354 моль/л, концентрация катализатора $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное соотношение мономер : катализатор = 670 : 1) и через определенные промежутки времени записывали спектр на Фурье ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) при заданной температуре.

Полимеризацию проводили в ампулах для исследований ЯМР, параллельно измеряя протонный спектр через определенный интервал времени. Измерение интенсивности резонансов во времени позволяет следить за изменением концентрации 1 во времени и изучать кинетику процесса ROMP (рис. 1).

На основе значений наблюдаемых констант скоростей реакций инициирования и роста цепи при различных температурах (см. табл. 1) найдены величины активационных параметров метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата.

На рис. 2 приведены Аррениусовские температурные зависимости констант скоростей реакций инициирования и роста цепи метатезисной полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-изопропил ацетата.

Исходя из данных, представленных на в табл. 2, можно сделать вывод о том, что образование активных центров происходит медленнее роста полимерной цепи.

ВЫСОКОДОЗНАЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

А.А. Дюсембекова, В.В. Сохорева
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Шаманин

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

В последнее время в качестве важнейших функциональных материалов выступают твёрдые электролиты с высокой проводимостью. Благодаря уникальности носителя тока, твердые электролиты с высокой подвижностью протона составляют особый класс ионных проводников. В силу высокой проводимости протонные электролиты широко применяются в качестве электрохимических устройств, а именно электролизеры для получения водорода, датчики парциального давления газов, электрохромные дисплеи, водородные насосы, электрохимические аккумуляторы, топливные элементы. Перечень твердых протонных проводников весьма объемный, к ним относятся соединения низкотемпературных неорганических кристаллогидратных соединений, который имеют ряд недостатков при эксплуатации [1, 2].

Однако существуют перспективные протонпроводящие материалы – полимерные протонпроводящие мембраны (ППМ), обладающие высокой протонной проводимостью в области средних температур (130–250 °C). Ранее, в качестве методов синтеза, применялся метод термической полимеризации полимерных материалов [3], также, широко рассматривается метод

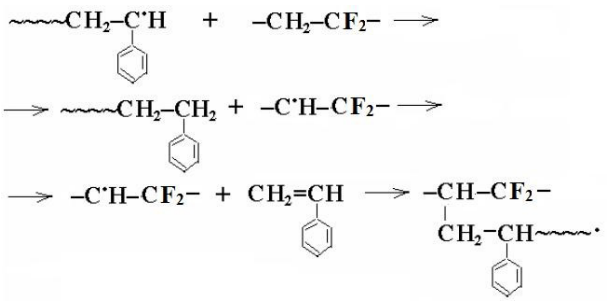


Схема 1.

радиационно-химической модификации (РХМ) полимерных мембран [4]. Чаще всего, исходным материалом выступает фторированная полимерная пленка [5].

В данной работе РХМ подвергали полимерную пленку ПВДФ ФТОРОПЛАСТ-2М с номинальной толщиной 20 мкм и мономер – стирол (органический раствор). При РХМ одновременно проходят два процесса: образование мембраны и дальнейшее модификация ПВДФ-стирол. На первом этапе полимерную пленку облучали ионами гелия с Е=27 МэВ для образования свободных радикалов в полимерной матрице. Далее к полимерному скелету присоединяются боковые подвески – стирол.

Время облучения образцов варьировали для набора разных доз вплоть до 5 МГр.

После проведения процесса РХМ, образцы промывали от остатков стирола на поверхности с помощью растворителя толуола, затем взвешивали.

Таблица 1. Данные РХМ

№	Привес стирола, %	Время облучения, мин	Доза облучения, МГр
1	12	0,5	0,583
2	14,7	1	1,164
3	19	3	3,492
4	20,6	5	5,82

Влияние поглощенной дозы на процесс РХМ показывает, что с увеличением поглощенной дозы возрастает число радикалов. Это в свою очередь приводит к повышению значений привеса стирола и к увеличению скорости РХМ. В то же время, увеличение поглощенной дозы приводит к увеличению центров, инициирующих побочные процессы гомополимеризации и сополимеризации стирола в растворе. Такие процессы способствуют повышению вязкости раствора стирола и понижению концентрации стирола в растворе, особенно в приповерхностных участках, что способствует к снижению привеса стирола.

В данной работе модификация при поглощенной дозе 5,82 МГр последовало быстрое увеличение вязкости раствора стирола. Повышение вязкости также сопровождалось и при поглощенной дозе в 3,492 МГр, но на более поздних этапах процесса. Следует отметить, что огромным преимуществом РХМ на прямом эффекте является одностадийный процесс облучения и модификации образцов.

Список литературы

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. В 2 т.– СПб.: С.-Петерб. Ун.-т, 2010.– Т.2.– 1000с.*
2. *Colomban Ph. Proton conductors. Solids, membranes and gels-materials and devices.– Cambridge Univ. Press, 1992.– 581p.*
3. *Добровольский Ю.А., Сангинов Е.А., Русанов А.Л. // Альтернатив. энергетика и экология, 2009.– Т.76.– №8.– С.112–132.*
4. *Dyussembekova A.A., Sokhoreva V.V. Polymer membranes for hydrogen fuel cells // Key Engineering materials, 2017.– V.743.– P.297–302.*
5. *Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии, 2010.– №79.– С.117–134.*

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С УЛУЧШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ТРУБ

А.И. Ермилова[1,2], О.Б. Ушакова[1], Е.В. Калугина[2]
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХТПП и ПК О.Б. Ушакова

[1]Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносов
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86

[2]ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»
119530 Россия, Москва, ул. Генерала Дорохова 14, ermilovasandra@gmail.com

С целью расширения применения полимерных многослойных труб на основе пероксидно-сшитого полиэтилена в сетях горячего водоснабжения и отопления, разработан полимерный нанокомпозиционный материал (нПКМ) на основе смеси полиамида-6 и модифицированного полиолефина, наполненной органомодифицированным монтмориллонитом.

Анализ эксплуатационных свойств показал, что качество разработанного полимерного нанокомпозиционного материала значительно превосходит не только широко используемые полимеры трубных марок, но и барьерные полимерные материалы (таблица 1).

Наиболее важными характеристиками нПКМ являются высокие значения модуля упругости при изгибе и деформационной теплостойкости, а также, что особенно важно, низкая проницаемость по кислороду при повышенных температурах.

Таблица 1. Проницаемость по кислороду полимерных материалов

Полимерный материал	Проницаемость по кислороду при 90 °С, 10^{-11} $см^3 \cdot см/см^2 \cdot с \cdot см.рт.ст.$
Полиэтилен высокой плотности	97
Статистический сополимер полипропилена	394
Блок-сополимер полиропилена	241
Сополимер этилена и винилового спирта (44 мол. % этилена)	15,9
Композиция на основе эластифицированного полиамида-6	266
Полимерный нанокомпозиционный материал	5,06

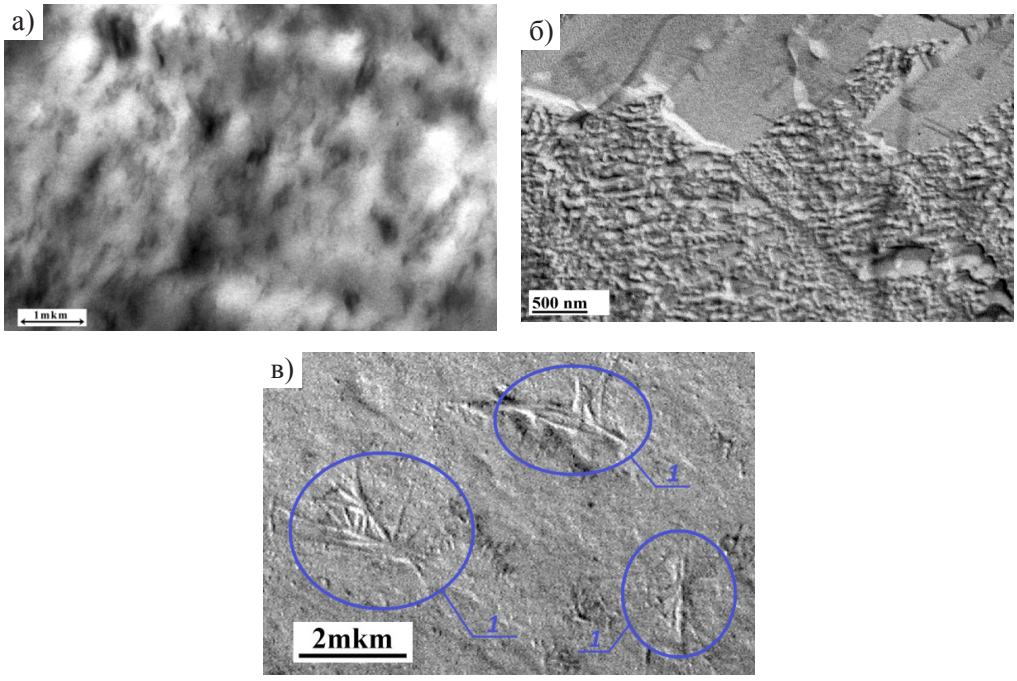


Рис. 1. *Микрофотографии образцов полимерного нанокомпозиционного материала*

Проведённые структурно-морфологические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что формируется плотная регулярная структура с относительно равномерным распределением нанонаполнителя в объеме полимерной матрицы (рисунок 1 а, б). Следует отметить, что дополнительной причиной значительного снижения газопроницаемости через нПКМ, является образование полукристаллических образований из полиамида-6 (рисунок 1 в), которые формируются вокруг частиц нанонаполнителя и известны как «шиш-кебаб» структуры.

Сравнительные исследования образцов труб из пероксидно-сшитого полиэтилена в соответствии со стандартом ISO 17455 показали, что использование барьерного слоя на основе разработанного полимерного нанокомпозиционного материала снижает проницаемость по кислороду на 75 % по сравнению с трубой без защитного слоя. Кроме того, оценка поверхностной энергии, проведенная с помощью тестовых чернил согласно ISO 8296 показала, что нПКМ демонстрирует высокую адгезионную активность. Таким образом, при нанесении барьерного слоя не требуется использование промежуточного адгезионного слоя, как например, в случае других барьерных полимерных материалов.

Исходя из вышеизложенного, использование в качестве барьерного слоя трубы полимерного нанокомпозиционного материала представляется весьма перспективным.

ПОЛУЧЕНИЕ L-ЛАКТИДА ПУТЕМ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЛАКТИДА

Я.Е. Ермолаев, Н.Л. Килин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

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

С ростом потребления полимеров актуальной проблемой становиться утилизация накопившихся свалок полимерного мусора. Возможным решением данной проблемы является использование биоразлагаемых полимеров, которые в определенных условиях способны деградировать в окружающей среде до простых и нетоксиных соединений.

Одним из самых распространённых биоразлагаемых полимеров является – полилактид. Его производят на основе молочной кислоты, которая постоянно присутствует в человеческом организме, поэтому полилактид находит широкое применение в медицине в качестве хирургических нитей, костных штифтов, имплантатов, капсул для наполненных медицинских препаратов и т.д. Так же полилактид нашел свое применение для изготовления упаковочных материалах [1], так как его деструкция протекает от 6 месяцев до 3 лет, что в сотни раз быстрее полиэтилена. Однако производство таких полимеров является достаточно дорогостоящим процессом. Их переработка позволит снизить себестоимость за счет возврата в производство в виде вторичного сырья или за счет сокращения числа технологических стадий, в случае когда производство будет базироваться не только на молочной кислоте, но и на лактиде, который можно легко получить при химической переработки отходов на основе полилактида.

Поэтому целью данной работы является получение L-лактида из некондиционных отходов полилактида путем их термокаталитической деполимеризации и оценка возможности синтеза полимера на его основе.

Каталитический термолиз проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течении 30 минут в присутствии катализатора октоат олова в количестве 1,5 % от загружаемой массы полимера, при температуре 200–250 °С и давлении 10 мбар.

Идентификацию L-лактида и полимера проводили с помощью ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали по выходу (выраженного в % мас.) лактида-сырца, чистого лактида ($\beta_л$) и полилактида ($\beta_{пла}$). Чистоту мономера (после однократной перекристаллизации этилацетатом) определяли по температуре плавления, кислотному числу и углу вращения [2].

Полимеризацию мономера в присутствии катализатора октоата олова проводили на роторном испарителе при следующих параметрах:

Таблица 1. Выход и характеристики лактида

№ образца	$\beta_д$, % масс.	$T_{пл}$, °C	Удельное вращение, [α]
1	62,4	94,4	–257
2	50,9	93,8	–257
3	47,3	90,6	–267

Таблица 2. Выход и характеристики лактида

№ образца	$\beta_{пла}$, % масс.	$T_{пл}$, °C	Молекулярная масса, а.е.м.
1	90,6	158,3	3925
2	93,1	163,3	3106
3	89,0	150,7	4278

время – 370 мин, температура – 120–180 °C, давление – 10 мбар, скорость вращения ротора – 60–10 об/мин. Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом концевых групп.

Исследования показали (табл. 1), что при деполимеризации полилактида с использованием катализатора октоата олова образуются индивидуальные изомеры лактида, так как температура плавления образцов лежит в диапазон 90–95 °C, а для рацемической смеси это показатель составляет 125 °C.

Результаты поляриметрии свидетельствуют о том, что преимущественно образуется L-лактид. Согласно литературным данным [2], угол вращения оптически чистого L-лактида составляет около –262°, это значит, что полученные нами образцы содержат в своем составе L-лактид (более 98 %) и D-лактид (менее 2 %). Несмотря на наличие примесей из данных мономеров были получены полимеры характеристики которых представлены в таблице 2.

Известно, что температура плавления высокомолекулярного полилактида составляет 175 °C. Следовательно нами, несмотря на большие выходы, были получены полимеры с большим молекулярно-массовым распределением, которые могут быть использованы при изготовлении, например лекарственных средств.

Список литературы

1. *Венделин Г., Хакль М., Фейхтингер К. Способ переработки полимолочной кислоты. Заявка: RU 2010150609 A. Дата публикации заявки: 20.06.2012 Бюл. №17.*
2. *Карпухин Л.Е., Спиридонова В.М., Бровина Е.А., Самсонова Т.И., Петров А.Г., Шкуренко С.И. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2015.– №1.– С.83–92.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА

А.А. Захаров, Р.А. Быков
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aaz20.94@mail.ru

Производные поливалентного йода зарекомендовали себя достаточно эффективными реагентами. В последние годы особое внимание привлекают диарилйодониевые соли, которые широко используются в качестве фотоинициаторов катионной фотополимеризации [1].

Изучение механизма фотолиза диарилйодониевых солей подтвердило путь, включающий радикальные катионы и арильные радикалы в качестве ключевых промежуточных продуктов [1]. Для повышения эффективности использования перспективным направлением является их совместное использование с фотосенсибилизатором. Подобная фотоинициирующая система позволяет за счет более широкой спектральной чувствительности фотосенсибилизатора осуществлять захват более высокой доли доступного света, что приводит к более эффективному фотолизу фотоинициатора [2].

Известно, что полимеры, такие как поливинилкарбазол (ПВК), могут функционировать как эффективные фотосенсибилизаторы для фотолюминесценции солей. Кроме того ПВК очень интересен благодаря своим богатым и широким спектрам УФ-поглощения [2].

Целью данной работы было обнаружение образования комплекса между фотоинициатором и применяемым в роли фотосенсибилизато-

ра ПВК.

В работе использовали диарилйодониевую соль, которую получили по методике, описанной в работе [3]. Полученное соединение было идентифицировано с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии. Температура плавления очищенного продукта составила 130 °С.

Поливинилкарбазол был получен по методике, описанной в работе [4]. Молекулярная масса была определена с использованием вискозиметрического метода и составила 5333 г/моль. Полученное вещество идентифицировали с применением ИК-спектроскопии.

Обнаружение образования комплекса между диарилйодониевой солью и поливинилкарбазолом, определяли с использованием спектрофотометра Evolution 60S. Для этого, были определены оптимальные концентрации растворенных соединений в растворителе. Концентрация диарилйодониевой соли в пересчете в моль/л составила $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а поливинилкарбазола $1{,}87 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В качестве растворителя был выбран толуол, что обусловлено хорошей растворимостью в нем обоих веществ.

Предполагаемый механизм фотосенсибилизации представлен на схеме 1.

На стадии 1 происходит поглощение света фотосенсибилизатором (ПВК) и его переход в возбужденный вид. Комплекс возбужденного состояния (эксиплекс) образуется как промежуточное звено между солью и возбужденным фотосенсибилизатором (стадия 2). После чего уменьшается формальный электронный перенос между двумя реакционными партнерами (стадия 3). Быстрое разложение образующегося нестабильного диарилиодониевого-радикала (4) предотвращает обратный перенос электронов и делает весь процесс необратимым [2].

$$PS \xrightarrow{h\nu} \left[PS\right]^{*} \quad (1)$$

$$\left[PS\right]^{*} + Ar_2I^{+}\ X^{-} \longrightarrow \left[PS \cdots \underset{\text{exciplex}}{Ar_2I^{+}\ X^{-}}\right]^{*} \quad (2)$$

$$\left[PS \cdots Ar_2I^{+}\ X^{-}\right]^{*} \longrightarrow \left[PS\right]^{+\bullet} X^{-} + Ar_2I\cdot \quad (3)$$

$$Ar_2I\cdot \longrightarrow ArI + Ar\cdot \quad (4)$$

Схема 1.

В результате проведения эксперимента были получены спектрофотометрические кривые. Доказательством образования комплекса может служить появление новой полосы переноса заряда в электронном спектре продуктов взаимодействия соли и ПВК.

Список литературы

1. *Zhdankin V.V. Hypervalent iodine chemistry: preparation, structure, and synthetic applications of polyvalent iodine compounds.– John Wiley & Sons, 2013.*
2. *Yujing H., Crivello J. // Macromolecules, 2001.– №34.– P.2488–2494.*
3. *Soldatova N., Postnikov P., Kukurina O., Zhdankin V.V., Yoshimura A., Wirth T, Yusubov M.S. // Chemistry Open Communications, 2016.*
4. *Ровкина Н.М., Ляпков А.А. // Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров, ч.1. Получение полимеров методами полимеризации: учебное пособие.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015.– 212с.*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *in-situ*

А.А. Зданович
Научный руководитель – к.х.н., зав. лаб. М.А. Мацько

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, zdanovich@catalysis.ru

В современном мире большой интерес представляют полимерные нанокомпозитные материалы, сочетающие в себе свойства как углеродных нанотрубок (высокая прочность, эластичность, тепло- и электропроводность), так и полиолефинов (устойчивость к агрессивным средам, простота получения, дешевизна). Такие композиционные материалы, могут применяться в различных прикладных сферах, таких как авиастроение, энергетика, ракетостроение, медицина, строительство, автомобильная промышленность, металлургия и нефтегазовая отрасль.

Основной проблемой получения данных композитов является достижение однородного распределения углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Одним из наиболее эффективных методов получения таких полимерных композитов является метод полимеризации олефина *in situ* с использованием катализатора, закрепленного на поверхности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Для реализации этого подхода могут быть использованы каталитические системы циглеровского типа. Эти катализаторы просты в получении, обладают высокой активностью, позволяют регулировать молекулярную структуру образующихся полимеров.

Целью работы является изучение процесса формирования на поверхности многослойных углеродных нанотрубок каталитических систем полимеризации олефинов.

В работе использовались многослойные углеродные нанотрубки различающимися структурными характеристиками: средний диаметр – 9,4 и 18,6 нм, длина – 30–40 и 20–30 мкм, внешняя удельная поверхность – 240 и 140 $м^2/г$ для МУНТ-I и МУНТ-II соответственно. Путем окисления МУНТ-I в концентрированной азотной кислоте и размолом в планетарной мельнице были получены МУНТ-I-Ox, со средней длинной нанотрубок 0,4–0,6 мкм. Поверхностная концентрация кислородсодержащих групп составляет 0,2 группы на 1 $нм^2$ для МУНТ-I, МУНТ-II и 2,4 группы на 1 $нм^2$ для МУНТ-I-Ox. На поверхности МУНТ были сформированы каталитические системы последовательным нанесением AlR_3 или MgR_2 (R-алкил) и $TiCl_4$. Композиты с разным содержанием МУНТ (различным выходом) были получены полимеризацией *in-situ*. Изученные системы характеризовались достаточно стационарной кинетической кривой, что позволяет получать композиционные материалы различного состава за счет варьирования времени реакции.

Было установлено, что каталитическая система, полученная предварительной обработкой МУНТ триалкилами алюминия, проявляет активность только в случае использования окисленных МУНТ. При этом в результате окисления и размола МУНТ-I образуются крупные агломераты (размером до 100 мкм), которые практически не разрушаются в процессе полимеризации

Использование MgR_2 для модификации поверхности МУНТ (как окисленных МУНТ-I-Ox, так и исходных МУНТ-I, МУНТ-II) приводит к формированию более активных катализаторов с улучшенной способностью к регулированию молекулярной структуры образующего полимера. Образцы нанокомпозитов, полученных на основе МУНТ-II, характеризуются более равномерным распределением МУНТ в полимерной матрице.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-БУТИЛАЦЕТАТА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Т.А. Климова, Н.П. Никонова
Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока, к.х.н., доцент А.А. Ляпков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, klimovatanyusha@mail.ru

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) является уникальным способом получения функционализированных полимеров и сополимеров. Высокая толерантность рутениевых катализаторов к большинству функциональных групп позволяет использовать их для синтеза производных норборнена, содержащих аминоэфирные группы [1, 2]. Также известно, что полимеры синтезированные из норборнена обладают высокой термической стабильностью и повышенной плотностью [3].

Целью данной работы является синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимида-N-бутилацетата и последующая полимеризация полученного мономера.

Реакция получения мономера может протекать по нескольким направлениям (рисунок). Известно, что при взаимодействии малеинового ангидрида (1) и аминоуксусной кислоты (2) образуются продукты, которые на следующей стадии взаимодействуют с н бутанолом (9) с образованием N-малеимидбутилацетата (5) [4].

Известны другие пути получения мономера, где вместо дорогостоящего эндикового ангидрида используется более доступный малеиновый ангидрид. В одном из них, на первой стадии получают продукты взаимодействия малеинового ангидрида (1) с н-бутиловым эфиром аминоуксусной кислоты (7), которые далее взаимодействуют с циклопентадиеном (11).

В данной работе мономер получали следующим образом. На первой стадии при взаимодействии глицина (2) и н-бутанола (9) образуется н-бутиловый эфир аминоуксусной кислоты (7), который при взаимодействии с эндиковым ангидридом (10) образует 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-бутилацетат (6). Структура полученного мономера подтверждена ИК, ЯМР ^{13}C, ЯМР ^{1}H и методом ГХМС. Мономер представляет собой вязкую жидкость с желтоватым оттенком.

Далее проводили полимеризацию полученного мономера. Смесь мономера с катализатором Ховейды-Граббса II (соотношение 10000/1) нагревали до 60 °C. Через 30 минут температуру повышали до 130 °C и выдерживали реакцион-

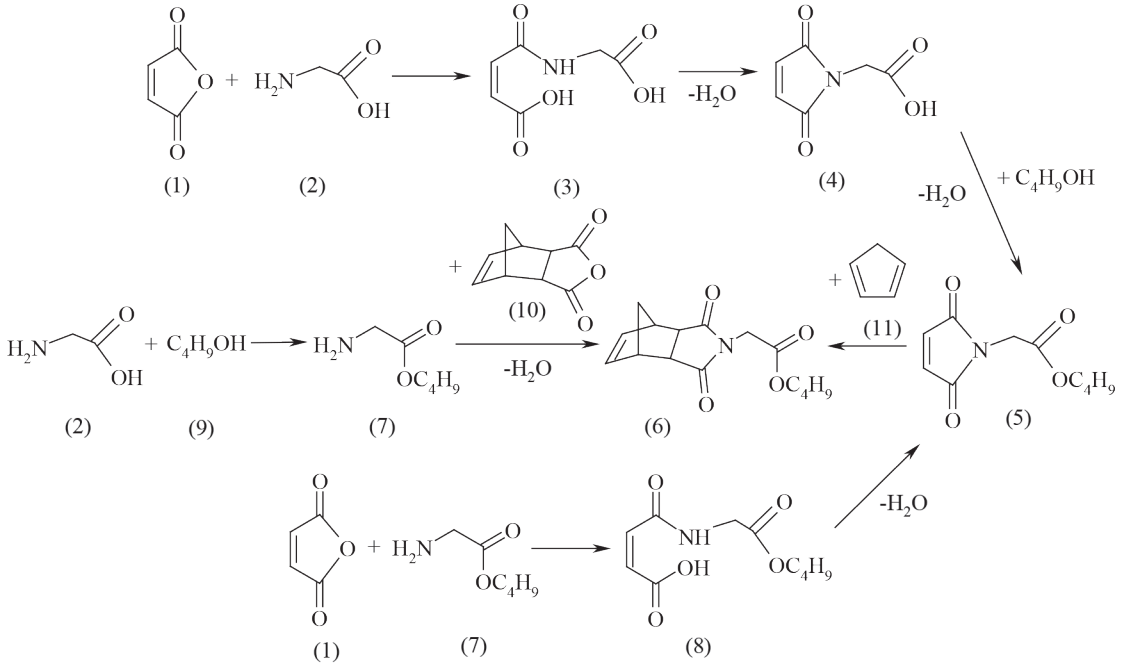


Рис. 1. *Возможные пути получения мономера*

ную массу в течение 1,5 ч. Полученный продукт представляет собой твердую бесцветную массу.

При сравнении ИК-спектров мономера и полученного продукта можно наблюдать, что раскрытие кольца при полимеризации не увеличивает число двойных связей, это видно по увеличению интенсивности полосы поглощения в области 940 $см^{-1}$, а уменьшение сигнала в области 700–750 $см^{-1}$ говорит о том, что вместо более сложного норборненового кольца образовалось простое циклическое. Методом ДСК и ТГА определена температура стеклования полимера составляющая 115 °С. По результатам анализа можно утверждать, что полученный полимер устойчив до температуры 360 °С. Выше полимер начинает подвергаться деструкции.

Список литературы

1. *Risse W., Grubbs R.H. // Makromol. Chem. Rapid Com mun., 1989.– №10.– P.73–78.*
2. *Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. // J. Polym. Sci., 1996.– №34.– P.3527–3530.*
3. *Jianhua Wu, Yanbin Fu, Wenmei Liu, Xiaojuan Liao, Meiran Xie, Ruyi Sun // European Polymer Journal, 2016.– 76.– P.110–121.*
4. *A. Bodtke, H.-H. Otto. Synthesis and properties of chiral N,N-maleoyl derivatives and Diels-Alder reactions with cyclopentadiene // Pharmazie, 2005.– V.60.– P.803–813.*

АНОМАЛЬНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА ВЗАИМНО АКТИВИРОВАННЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ПРИ ИХ ДИСТАНЦИОННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Р.Г. Кондауров[1], Х. Химэрсэн[1], Г.К. Ескалиева[1], С.А. Хакімжанов[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор главный научный сотрудник Т.К. Джумадилов[1]

[1]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106

[2]Satbayev University
050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22а, sergali1994@inbox.ru

Известно, что полимерные гидрогели, имеющие в своей конфигурации кислотные или основные функциональные группы могут выступать в роли высокоселективных сорбентов для ионов металлов. В работе было изучено дистанционное взаимодействие полимерных гидрогелей, которое приводит изменению конформационных, электрохимических свойств и сорбционной способности. Актуальность данной работы заключается в возможности использования интергелевых систем для селективной сорбции ионов лантана из промышленных растворов.

В данной работе исследовалась сорбция ионов лантана интергелевой системой, состоящей из двух редкосшитых полимерных гидрогелей: слабокислотный гидрогель полиметакриловой кислоты (гПМАК) и слабоосновной гидрогель поли-4-винилпиридина. Была исследована активация интергелевой системы в водной среде (дистиллированная вода) в течение 3 суток, в течении которой были измерены удельная электропроводность и pH водных растворов и степени набухания полимеров. Далее проводилась сорбция ионов La^{3+} данными интергелевыми системами из водного раствора нитрата лантана, концентрацией ($C(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 100$ мг/л); в течении сорбции измерялись приведенные ранее параметры растворов и полимеров, а также определялась степень сорбции ионов лантана.

В течение активации выявлены резкие изменения электрохимических свойств водных растворов и конформационных свойств каждого полимерного гидрогеля. Отмечено увеличение значений электропроводности водных сред в течении 3 суток, в сравнении с параметрами дистиллированной воды; более того, при мольном соотношении гидрогелей ПМАК : П4ВП равным 5 : 1 этот параметр имеет наивысшее значение $\chi = 9{,}4$ мкСм/см через 72 часа после начала активации. В то же время, pH растворов имеют более низкие значения по сравне-

нию с дистиллированной водой и системами, состоящими из индивидуальных гидрогелей. Полученные параметры говорят об избытке кинетически свободных ионов водорода в водных растворах. В процессе активации интергелевой системы при мольном соотношении полимеров гПМАК : гП4ВП равным 5 : 1 происходит резкое увеличение значения степени набухания гидрогеля П4ВП, связанное изменением конформации полимера в результате взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев, в связи с присоединением полиоснованием гП4ВП протона, образованного в результате диссоциации карбоксильной группы поликислоты.

В процессе сорбции ионов лантана наблюдается аномальная сорбция ионов лантана из водного раствора интергелевой системой при мольном соотношении полимеров гПМАК : гП4ВП равным 4 : 2, также высокие значения сорбции наблюдаются при других соотношениях гидрогелей, которые значительно превышают сорбционную способность индивидуальных исходных полимерных гидрогелей. По данным электрохимических свойств установлено, что удельная электропроводность растворов плавно уменьшается в течении 24 часов сорбции, проходя через небольшой максимум через 6 часов после начала процесса. Данные по остаточной концентрации соли в растворе указывают на значительную сорбцию ионов лантана; максимум сорбции достигается спустя 24 часов после начала процесса для всех соотношений гидрогелей, при этом наибольшую сорбционную активность проявило интергелевая система в мольном соотношении гидрогелей ПМАК : П4ВП, как 4 : 2 со степенью извлечения La^{3+}, равной 90,9 %. Данный показатель превышает степень сорбции ионов лантана индивидуальными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина, которые имеют значения 71,0 % и 59,6 % соответственно. Более того, исходя из данных pH растворов, одновременно происходит увеличение концентрации ионов водорода в течении процесса сорбции, за счет вытеснения ионов H^+ в структуре макромолекул полиметакриловой кислоты ионами La^{3+}. Так, наименьшие значения pH достигаются по истечении 24 часов, кроме того минимальное значение, pH = 3,68 наблюдается при максимальном значении сорбции.

Активированные гидрогели полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина в интергелевой системе приобретают оптимальную конформацию для сорбции ионов La^{3+} при их дистанционном взаимодействии, что приводит к аномально высокой степени сорбции. Из-за низкой себестоимости, изученных в процессе сорбции, полимерных гидрогелей, они могут представлять промышленный интерес для технологического извлечения редкоземельных элементов из промышленных растворов.

ОКИСЛЕНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В РАСПЛАВЕ

Р.А. Котомкин, А.С. Пименова, П.В. Викторович, Д.А. Коголев, Р. Валиуллина
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь

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

Практическое применение процессов окисления в промышленности нефтехимического синтеза имеет большое значение. Это обусловлено доступностью и низкой стоимостью окислителей, что позволяет заменить прежние способы получения многих веществ окислительными методами. Атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом при производстве товарного полипропилена. Выход АПП зависит от марочного ассортимента основного продукта.

При получении блок-сополимера этилена с пропиленом выход АПП составляет 4 мас. %, а при производстве ПП-0,5 мас. %. Реализация АПП, как продукта, затруднена в связи с его свойствами: он имеет переменную молекулярную массу, плотность 850 кг/м^3, температуру размягчения 70–90Т °С, характеристическую вязкость 0,46 дл/г, каучук подобную структуру.

Следовательно, повысить физико-химические свойства атактического полипропилена, тем самым, превратив данный полимер из отходов в один из видов сырья, можно путем проведения его модификации. Один из способов модификации – окисление АПП в расплаве кислородом воздуха.

Реакции окисление АПП могут осущест-

Таблица 1. Зависимость кислотного числа во времени от количества пропущенного кислорода

Время, ч	Количество O_2, л	Кислотное число мг/г
1	0,63	1,5
1,25	1,26	3,2
1,5	1,89	4,592
6	3,15	27,03

вляться по трем направлениям:

1. Без разрыва углеродной цепи, т.е. число атомов углерода остается прежним. Процесс может протекать по насыщенному атому углерода, по двойным связям, которых содержатся в АПП до10–13 % с образованием карбонильных и гидроксильных групп;
2. Возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С–Н) в АПП наиболее слабая.

Окисление АПП проводилась в расплаве при 150 °С, кислородом воздуха. Скорость подачи кислорода составляла:

$$0{,}0035 \cdot 10^{-3}\ м^3/с$$

Окисленный АПП выделялся из реакционной массы, после чего определялись следующие характеристики: температура размягчения, молекулярная масса и кислотное число (коэффициент кислотности) – количество едкого калия (КОН) в мг, израсходованного на нейтрализацию кислых соединений, содержащихся в 1 г анализируемого продукта. Содержание в АПП свободных кислот определяли объёмным титрованием раствором едкого калия навески продукта, растворенного в толуоле.

Кислотное число (КЧ) вычисляли по формуле:

$$КЧ = \frac{(a-b) \cdot 0{,}0056 \cdot К \cdot 1000}{g}, \qquad (1)$$

где a – объем 0,1 н раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл; b – объем 0,1 н раствора КОН, пошедшего на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 – число грамм КОН в 1 мл 0,1 н раствора КОН; К – поправка на 0,1 н раствор КОН; g – навеска анализируемого вещества, г.

В ИК-спектре появляется интенсивная полоса поглощения при 1720 $см^{-1}$, что соответствует поглощению карбоксильной группы. Кроме того наблюдается широкая полоса поглощения при 3300 $см^{-1}$, свидетельствующая о появлении гидроксильной группы.

Молекулярную массу окисленного полипропилена (М) определяли методом криоскопии по понижению температуры замерзания растворителя. Молекулярную массу окисленного АПП определяли по формуле:

$$\Delta T_{зам} = К \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}, \qquad (2)$$

где К – криоскопическая константа, которая численно равна понижению температуры замерзания при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя; m_1 – полимера, m_2 – масса растворителя.

Молекулярная масса окисленного (ОАПП) составляет 26000 по сравнению с исходным АПП – 30000. ОАПП может быть использован для получения продуктов с антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. *Нехорошев В.П., Тарасова О.И., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В. // Вестник ЮГУ, 2015.– №S2 (37).– С.123–128.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-МЕТИЛ АЦЕТАТА

В.А. Кривошеин, О.О. Брагина, Н.А. Смирнова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А.Ляпков

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

Одним из наиболее привлекательных преимуществ метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) является возможность синтезировать блок-сополимеры контролируемой длины и состава, что приводит к множеству возможностей получаемых материалов. В отличие от живых радикальных и анионных методов полимеризации, современные стратегии ROMP предлагают преимущества мягких условий реакции и превосходную функциональную переносимость используемых катализаторов. Это обеспечивает включение функциональных групп в полимерную цепь и исключает необходимость модификации после полимеризации. Для исследования полимеризации методом ROMP был взят мономер – 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетат (**1**). а в качестве катализатора – [1,3-бис-(2,6-диметилфенил)-2-имидазолидинилиден]-дихлоро-(2-(N,N-диметиламинометил)-бензилиден) рутений (**2**).

Кинетику полимеризации изучали методом ^{1}H ЯМР. Опыты проводили по следующей процедуре. В ампулу для анализа помещали смесь 50 мг мономера **1** и 400 мкл растворителя $CDCl_3$ и записывали спектр полученного раствора. После этого в ампулу добавляли 200 мкл раствора 1 мг катализатора **2** в 1000 мкл $CDCl_3$ (концентрация мономера 0,354 моль/л, концентрация катализатора $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное соотношение мономер : катализатор = 670 : 1) и через определенные промежутки времени записывали спектр на Фурье ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) при заданной температуре.

Полимеризацию проводили в ампулах для исследований ЯМР, параллельно измеряя про-

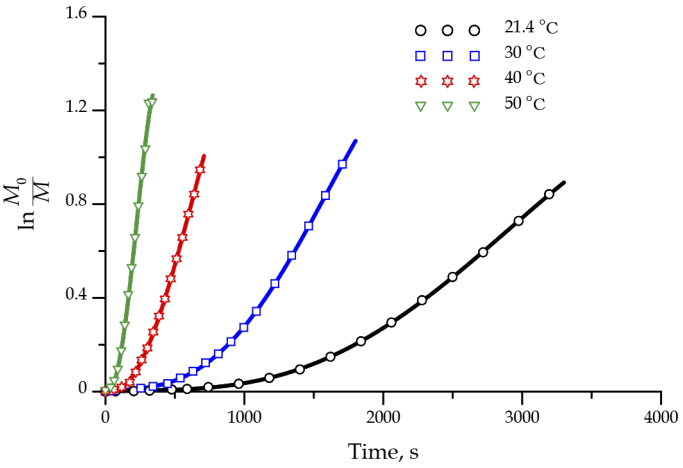


Рис. 1. *Полулогарифмические зависимости полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбокисмид-N-метил ацетата при разных температурах*

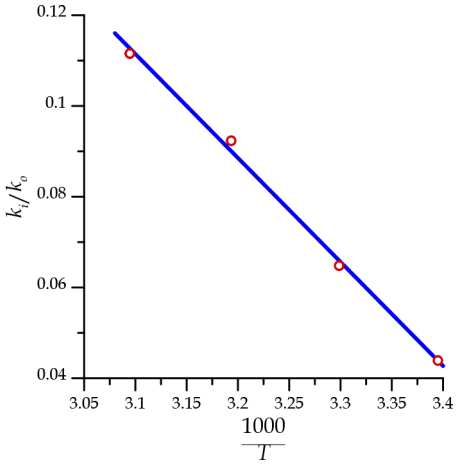


Рис. 2. *Зависимость отношения констант скоростей инициирования и роста цепи от температуры*

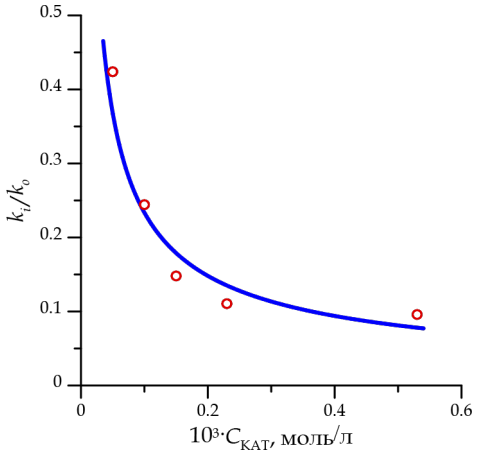


Рис. 3. *Зависимость отношения констант скоростей инициирования и роста цепи от начальной концентрации катализатора*

тонный спектр через определенный интервал времени. В ходе эксперимента варьировали температуру от 21,4 до 50 °С (C_{K_0} = 5,3 • 10^{-4} моль/л, C_{M_0} = 0,354 моль/л) и концентрацию катализатора от 5,3 • 10^{-4} до 1,3 • 10^{-5} моль/л (Т = 40 °С, C_{M_0} = 0,354 моль/л).

Концентрацию мономера определяли исходя из убыли и прироста интегральных интенсивностей резонансов олефиновых протонов мономера и полимера.

По каждой температуре были получены полулогарифмические зависимости процесса полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбокисмид-N-метил ацетата (рис. 1). Из рис. 1 наглядно видно, что на полученных кривых для каждой температуры можно выделить 2 области, имеющие разный угол наклона. Первая область – кривая на начальном этапе, характеризующая процесс инициирования полимерной цепи. Вторая область – прямолинейный участок, показывающий динамику роста полимерной цепи.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что образование активных центров происходит медленнее роста полимерной цепи, а скорость образования активной формы рутениевого комплекса, инициирующего полимеризацию, зависит только от температуры и от начальной концентрации рутениевого комплекса (рис. 2 и 3).

ОПТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В.К. Легкодёр, Д.В. Чекменёва
Научный руководитель – к.х.н. Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, muhamore88@gmail.com

В последние десятилетия химические сенсоры (ХС) все больше привлекают к себе внимание в качестве удобного аналитического инструмента, позволяющего определять следовые количества веществ в различных объектах, как в лабораторных, так и в полевых условиях. Их использование имеет ряд преимуществ [1]: минимальная пробоподготовка, быстрота и простота определения, высокая воспроизводимость измерений, низкий предел обнаружения (вплоть до 10^{-9} М), высокая селективность, широкий спектр анализируемых объектов в любых средах, низкие материальные затраты и др.

Среди ХС особое место занимают оптоды из органического стекла (полиметилметакрилата) [2], которые легки в обработке, могут быть исполнены любого размера, обладают высокой механической прочностью, химической устойчивостью, технологичностью, имеют высокие аналитические параметры. Их действие основано на проведение реакций определяемых веществ с хромофорными реагентами. В результате чего визуально наблюдается изменение цвета объекта, которое можно оценить также инструментально путем использования оптических методов детектирования.

Цель данной работы заключается в разработке экспресс-метода определения синтетических красителей в безалкогольных напитках с помощью полиметилметакрилатной матрицы (ПММ).

Объектами исследования были выбраны красители кармуазин (К) и синий блестящий (СБ). Методика проведения анализа заключалась в следующем: ПММ, предварительно продетектированную на спектрофотометре Evolution 201 в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм, погружали в анализируемые пробы (напиток безалкогольный сильногазированный «Тархун» – про-

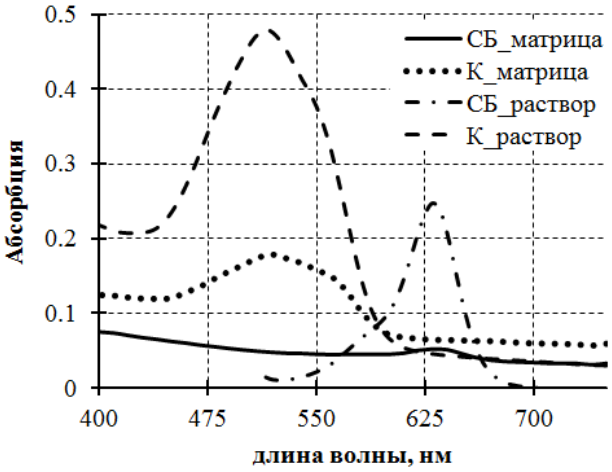


Рис. 1. *Спектры поглощения красителей синего блестящего (СБ) и кармуазина (К) в растворе и полиметакрилатной матрице*

изводитель ООО «ПК «Аквалайф», Московская область и «Королевский пингвин «Клубника» – производитель ООО «Объединенная Водяная Компания», Ставропольсий край), в течение 15 минут выдерживали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем с помощью пинцета доставали ПММ, высушивали между листами фильтрованной бумаги и проводили детектирование в видимой части спектра. До проведения испытаний ПММ (размером 5×7 мм) представляет собой прозрачную пластину, которая в видимой части спектра не имеет максимумов поглощения. После контакта матрицы с анализируемыми растворами, она приобретает окраску, зависящую от строения и свойства хромофорных групп красителей. Кармуазин относятся к группе азокрасителей, в которых хромофорная система (ХС) представляет собой цепь сопряженных двойных связей, содержащих азогруппы. Синий блестящий – триарилметановый краситель, хромофорная система которого состоит из двух ароматических колец, ЭД- и ЭА-заместителей и центрального атома углерода, соединяющего кольца. Исходя из приведенных данных, кармуазин и синий блестящий имеют соответственно красный и синий цвет, с максимумами поглощения – 520 и 630 нм (рис. 1), причем $\lambda_{мак}$ остается неизменной как в жидкой среде (растворы красителей), так и в твердой (ПММ).

Таким образом, можно сделать вывод об эффективности использования оптического химического сенсора на основе полиметилметакрилатной матрице для качественного анализа некоторых красителей в безалкогольных напитках.

Список литературы

1. *Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев Е.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Российский химический журнал, 2008.– Т.LII.– №2.– С.7–15.*
2. *Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Химические сенсоры и их системы // Журнал аналитической химии, 2010.– Т.65.– №9.– С.900–919.*

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОПОРОШКАМИ МЕТАЛЛОВ

Д.С. Липчанский

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Lipuchka18@mail.ru

Недостатками большинства полимеров является их повышенная горючесть и низкая термостойкость [1]. Введение металлических порошков в полимерную матрицу позволяет в широких пределах изменять электропроводность, теплопроводность, теплоемкость, магнитные характеристики полимерных материалов [2].

Целью настоящей работы является исследование термоокислительной деструкции эпоксидных композитов при введении наполнителей – нанопорошков (НП) меди и алюминия, а также комбинации нанопорошков меди/алюминия с борной кислотой.

Объектом исследования является эпокси-диановая смола марки ЭД-20, отвержденная с помощью полиэтиленполиамина (ПЭПА). В качестве наполнителя использовали НП меди и алюминия, а также борную кислоту. Были изготовлены следующие образцы: Э0 – эпоксидная смола, отвержденная без наполнителя, Э/М5 – образец с концентрацией НП меди 5 мас.%, Э/А5 – образец с концентрацией НП алюминия 5 мас.%, Э/Б10 – образец с концентрацией борной кислоты 10 мас.%, Э/М5/Б10 – образец с комбинацией 5 мас.% НП меди и 10 мас.% борной кислоты, Э/А5/Б10 – образец с комбинацией 5 мас.% НП алюминия и 10 мас.% борной кислоты.

На рисунке 1 и в табл. 1 представлены результаты термического анализа образцов, полученные с помощью термоанализатора SDT Q600. В таблице приведены значения T_2, T_{10}, T_{50}, T_{90} – это температуры, при которых потеря массы составила 2, 10, 50, 90%.

Таблица 1. Термические характеристики эпоксидных композитов

Образец	T_2, °C	T_{10}, °C	T_{50}, °C	T_{90}, °C	Остаток при 600 °C, %
Э0	125,1	232,5	402,5	513,9	0,3
Э/М5	119,5	210,6	378	474,4	0,25
Э/М5/Б10	88,7	201,8	445,3	645	14,1
Э/Б10	82,1	219,1	466,2	816,6	23,2
Э/А5	129,5	215,7	400,3	527,7	3,6
Э/А5/Б10	103,9	224,8	430,1	560,5	7,6

Согласно полученным данным, начальная температура разложения образцов при нагревании T_2 была разной и зависела от вида наполнителя. Так, температура T_2 для ненаполненного эпоксидного полимера Э0 составила 125,1 °C, а для других образцов T_2 была ниже, чем у Э0, за исключением образца Э/А5. При введении в качестве наполнителя НП меди наблюдается быстрая деструкция образца Э/М5. НП меди оказывает каталитическое действие на термоокислительную деструкцию полимера. Введение в эпоксидную матрицу комбинации НП меди и борной кислоты приводит к улучшению термостойкости образца Э/М5/Б10 – значения температур T_{50} и T_{90}, а также остаточная масса при температуре 600 °C повышаются по сравнению с образцом Э/М5. Сочетание таких наполнителей как НП алюминия и борной кислоты также приводит к улучшению термостойкости. Полученные результаты объясняются тем, что борная кислота содержит кристаллизационную воду, которая при нагревании образцов высвобождается в эндотермическом процессе, что способствует разбавлению газообразных продуктов деструкции, снижает температуру полимера и тормозит

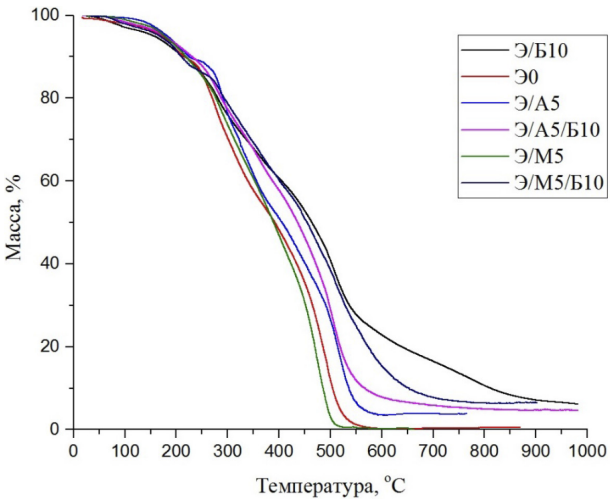


Рис. 1. *Термогравиметрический анализ образцов*

каталитическое действие наночастиц меди.

Таким образом, исследование показало, что НП металлов влияют на термическую стабильность эпоксидных композитов в процессе термоокислительной деструкции, но при этом НП металлов становятся более эффективны, если их комбинировать с замедлителями горения, например, с борной кислотой.

Список литературы

1. *Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов.– М.: Химия, 1980.– 274с.*
2. *Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов.– СПб.: Научные основы и технологии, 2011.– 416с.*

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ti–Mg КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ВВОД ВНУТРЕННЕГО ДОНОРА НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ СИНТЕЗА

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов, С.А. Сергеев, М.А. Мацько
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, maslovdk@catalysis.ru

В настоящее время полипропилен получают на нанесённых титанмагниевых катализаторах полимеризации пропилена (ТМК-ПП). Такие катализаторы, состава $TiCl_4/ID/MgCl_2$, состоят из тетрахлорида титана и внутреннего электронного донора (ID), нанесённых на кристаллиты хлорида магния. Внутренний донор определяет свойства полимеров (показатель текучести расплава, ПТР и молекулярно-массовое распределение, ММР), а также участвует в процессе формирования катализатора. В качестве электронных доноров наиболее часто выступают сложные эфиры (обычно, фталаты). В процессе полимеризации вместе с катализатором применяется сокатализатор – $AlEt_3$ и внешний донор (ED), обычно алкоксисилан.

В данной работе исследуется влияние внутреннего донора на формирование кристаллитов хлорида магния. В литературе [1] был предложен механизм, где стереорегулирующий донор влияет на свойства полимера через формирования разных кристаллитов хлорида магния из магнийсодержащих предшественников. В частности, при использовании в качестве донора простого 1,3-диэфира формировались кристаллиты $MgCl_2$ с одним типом боковых граней (110), а при использовании диизобутилфталата (ДиБФ) – с двумя типами боковых граней (110) и (104). Следовательно, в случае фталата образуется более широкое распределение активных центров, чем в случае 1,3-диэфира. Этим объяснялось более широкое молекулярно-массовое распределение полимера, полученного на ТМК с ДиБФ чем с 1,3-диэфиром. В данной работе предполагалось проверить связано ли участие внутреннего донора в формировании кристаллитов хлорида магния с влиянием донора на свойства полимера.

Были синтезированы катализаторы с разными стереорегулирующими донорами двумя разными способами: первый способ – стандартный с вводом стереорегулирующего донора на стадии формирования хлорида магния из этоксида магния, второй способ – ввод стереорегулирующего донора на уже сформированные кристаллиты хлорида магния, которые были предварительно получены по стандартной процедуре с использованием бутилацетата. Во втором способе стереорегулирующий донор вводится в ТМК через замещение бутилацетата. В качестве стереорегулирующих доноров использовались 9,9-бис-метоксиметил-9Н-флуорен (1,3-диэфир), дибутилфталат (ДБФ) и пентан-2,4-диол-дибензоат (ПДДБ).

Синтез стандартных катализаторов проводили через взаимодействие этоксида магния с тетрахлоридом титана в присутствии хлорбензола при 110 °С в инертной атмосфере. Синтез

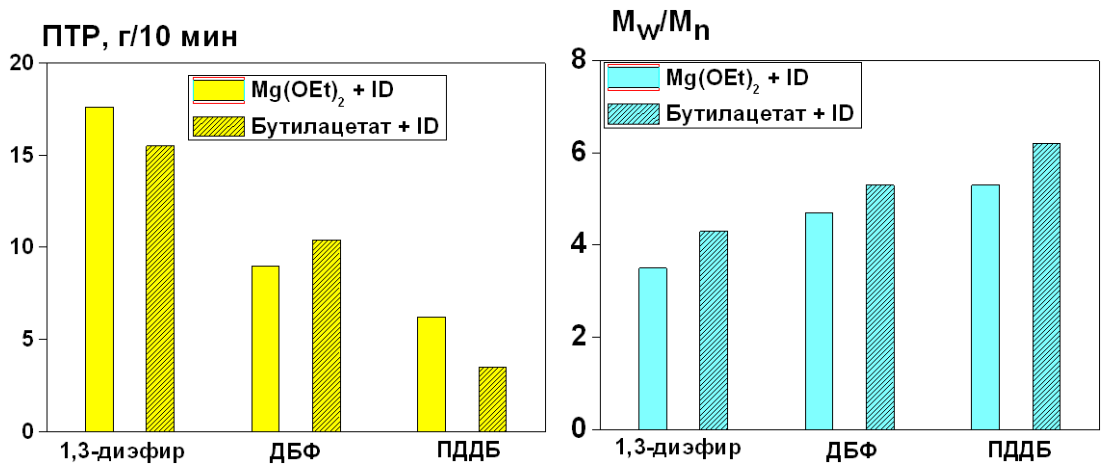


Рис. 1. *Значения ПТР и M_w/M_n полимеров для ТМК, полученных с каждым ID двумя способами*

проводили в три стадии. Стереорегулирующий донор вводили на первой стадии. После синтеза катализатор многократно промывали гептаном. Синтез замещённых катализаторов проводили по аналогичной методике за исключением того, что вместо этоксида магния использовали уже приготовленный катализатор с бутилацетатом. Были исследованы состав и каталитические свойства катализаторов, а также свойства полимеров.

В результате катализаторы с одним и тем же внутренним донором, но приготовленные разными методами, отличались по составу (содержание титана, ID) и активности в полимеризации пропилена, но имели близкие свойства полипропилена (см. рис. 1).

Таким образом, внутренний донор ID влияет на свойства полимера одинаковым образом как при вводе стереорегулирующего донора на сформированные кристаллиты $MgCl_2$ (с бутилацетатом), так и при вводе ID в процессе формирования кристаллитов хлорида магния. Следовательно, влияние ID на свойства ПП не связано с влиянием донора на образование разных граней кристаллитов $MgCl_2$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №0303-2016-0009).

Список литературы

1. *Andoni A. et al.// Journal of Catalysis, 2008.– V.257.– P.81–86.*

СИНТЕЗ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА: ЗАМЕЩЕНИЕ НЕСТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩИХ ДОНОРОВ НА ДИБУТИЛФТАЛАТ

Д.К. Маслов, Г.Д. Букатов
Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Г.Д. Букатов

Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, maslovdk@catalysis.ru

Известно, что высокая стереоспецифичность титанмагниевых катализаторов полимеризации пропилена (ТМК-ПП) обеспечивается введением в их состав электронодонорных соединений (стереорегулирующие доноры). При синтезе ТМК-ПП они участвуют в двух разных процессах: 1) в формировании кристаллитов $MgCl_2$ в процессе взаимодействии соединений магния с $TiCl_4$; 2) в адсорбции наряду с $TiCl_4$ на боковых гранях кристаллитов $MgCl_2$. В первом случае донор может влиять на размер кристаллитов $MgCl_2$ и, соответственно, на активность катализатора. Во втором случае донор влияет на свойства активных центров и полимера, в частности, стереорегулярность, молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение.

Цель настоящей работы – исследовать возможность раздельного проведения двух указанных процессов при синтезе ТМК-ПП используя разные доноры. Для этого был применен следующий оригинальный подход: на первом этапе процесс формирования $MgCl_2$ проводили в присутствии разных нестереорегулирующих доноров Д, а на втором этапе в полученных катализаторах проводили замещение Д на дибутилфталат (ДБФ) как стереорегулирующий донор. Следующие доноры Д были использованы: дипропилкетон (ДПК), бутилфенилкетон (БФК), тетрагидрофуран (ТГФ), эпихлоргидрин (ЭХГ), 1,1-диметоксигексан (ДМГ), 1,1-диметоксициклогексан (ДМЦГ).

Катализаторы на первом этапе получали взаимодействием магнийсодержащего носителя $Mg(OEt)_{1,3}Cl_{0,7}$ с $TiCl_4$ в растворителе хлорбензоле (ХБ) при 110 °С в три стадии с вводом Д (Д/Mg = 0,3 мол.) в начале первой стадии. Катализатор, полученный без Д, имеет высокое содержание титана (8,5 %) и этокси-групп (4,2 %) в виде $TiCl_3(OEt)$ как промежуточного продукта. Катализаторы, полученные в присутствии Д (кроме ЭХГ), содержат меньше титана (4–5 %) и этокси-групп (0,2–1,5 %). Это указывает на участие Д в процессе удаления $TiCl_3(OEt)$ и формирования $MgCl_2$. ЭХГ из-за высокого содержания

OEt-групп и Ti в катализаторе показывает слабое влияние на этот процесс. Низкое содержание ТГФ, ЭХГ и ДМЦГ в катализаторах (0–0,8 %) по сравнению с кетонами (7,1–8,6 %) может указывать на их слабую адсорбцию или превращение в условиях титанирования в промежуточные продукты. Активность катализаторов в полимеризации пропилена (70 °С, 6 ати пропилена, гептан, 1 ч) максимальна в случае кетонов (~10 кг ПП/гкат•час) и минимальна в случае ЭХГ и ДМЦГ (~4 кг ПП/гкат•час). Доля атактического ПП (АПП, растворимая в полимеризационном гептане фракция ПП), как и ожидалось для нестереорегулирующих Д, является высокой (8–14 %). Изотактичность ПП (нерастворимая в ксилоле фракция ПП) составляет 82–88 %.

Катализаторы на втором этапе получали по аналогичной методике, но в реактор вместо магнийсодержащего носителя загружали катализаторы, полученные на первом этапе, а вместо доноров Д вводили стерегулирующий донор ДБФ. При этом специально применяли низкое мольное отношение ДБФ/Mg = 0,05, которое недостаточно для синтеза стандартного ТМК-ПП с ДБФ (ДБФ/Mg = 0,2). Это позволяет лучше видеть эффект влияния Д. Во всех ТМК, полученных замещением Д, наблюдается близкое к типичному содержание Ti (2,8–3,4 %) и OEt-групп (0,1–0,9 %). Содержание ДБФ составляет 5–9 %, что несколько ниже, чем для стандартного ТМК-ПП (9,5 %). Содержание Д в случае БФК снижается с 8,6 до 0,4 %, указывая на высокую эффективность замещения Д фталатом. Полученные катализаторы имеют сравнительно высокую активность и высокую стереоспецифичность (доля АПП равна 0,6–0,9 %, в основном). Активность и стереоспецифичность ТМК, полученных с использованием кетонов, близки к значениям стандартного ТМК-ПП с ДБФ. Изотактичность ПП составляет 95–96 %.

Таким образом, показана возможность синтеза ТМК-ПП в два этапа, когда на первом этапе процесс формирования кристаллитов $MgCl_2$ проводится с нестереорегулирующим донором Д подобно сложным эфирам, на втором этапе стереорегулирующий донор вводится путем замещения Д на сформированных кристаллитах $MgCl_2$. При этом высокая стереоспецифичность таких катализаторов достигается при значительно меньшем (в 4 раза) количестве стереорегулирующего донора ДБФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0009).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИКОЛИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р.С. Мотерн, А.Е. Лукьянов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rsm9@tpu.ru

Биоразлагаемые полимеры, в отличие от большинства пластиков, могут разлагаться в условиях окружающей среды под воздействием микроорганизмов. Поэтому такие полимеры широко используют для изготовления экологической тары и упаковки, что оказывает положительное влияние на экосистему [1, 2].

Еще более перспективным является использование биоразлагаемых полимеров для изготовления различных медицинских изделий, которые не отторгаются организмом человека, постепенно резорбируются и заменяются на естественную ткань или кость, также являются основой для роста стволовых клеток или фибропластов, существенно снижают послеоперационные осложнения [3]. Кроме того, эти полимеры и сополимеры используются при изготовлении лекарств пролонгированного действия [4].

Одним из таких полимеров является полигликолид, который представляет собой биоразлагаемый и биорезорбируемый термопластичный полимер. Он может быть синтезирован прямой поликонденсацией из гликолевой кислоты или же полимеризацией гликолида с раскрытием кольца [3].

Целью работы является изучение влияния различных катализаторов на выход и чистоту гликолида, получаемого из водного раствора гликолевой кислоты (ГК).

Синтез гликолида осуществляли в нескольких стадий. В первой стадии была проведена поликонденсация гликолевой кислоты до олигоме-

Таблица 1. Влияние концентрации оксида сурьмы на выход гликолида

Показатели	Оксид сурьмы, %			
	0,5	1	1,5	2
Выход гликолида до очистки, %	42	42	39	23
Выход гликолида после очистки, %	28	34	29	17

ра ГК, используя товарный 67 % водный раствор ГК в количестве 60 гр. Поликонденсацию ГК проводили при постепенном повышении температуры от 100 до 150 °С, снижая постепенно давление до 50 mbar.

Во второй стадии деполимеризацией олигомера ГК на установке для перегонки в вакууме получали гликолид при следующих условиях: вакуум 20 mbar, температура 240 °С. Далее полученный гликолид-сырец очищали до требуемой чистоты методом перекристаллизации из этилацетата.

В синтезе гликолида использовались следующие катализаторы: оксид сурьмы, оксид цинка, оксид титана, метасиликатная кислота.

Установлено, что при синтезе в присутствии оксида сурьмы выход гликолида значительно больше по сравнению с другими используемыми в данной работе катализаторами. При этом также получается гликолид-сырец с более высокой температурой плавления (выше 72 °С).

Также представляло интерес изучить зависимость выхода гликолида от концентрации катализатора при вышеописанных условиях проведения реакции получения гликолида. Полученные данные представлены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что выход гликолида ощутимо зависит от концентрации катализатора (Sb_2O_3), причем максимальный выход гликолида-сырца при выбранных условиях реакции наблюдается при концентрации катализатора, равной 1 %. При этом также наблюдается увеличение выхода гликолида после однократной перекристаллизации.

Список литературы

1. *Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. // Пластические массы, 2001.– №2.*
2. *Wendy Amass, Allan Amass, Brian Tighe. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. Polymer International, 47 (1998).– P.89–144.*
3. *John C. Middleton, Arthur J. Tipton. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. Biomaterials, 21 (2000).– P.2335–2346.*
4. *Кедик С.А., Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Панов А.В., Суслов В.В., Петрова Е.А., Сапельников М.Д., Шаталов Д.О., Еремин Д.В. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (Обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот. Разработка и регистрация лекарственных средств, 2013.– 3.– №2.– С.18–35.*

ВЛИЯНИЕ ШИВЫРТУЙСКОГО ЦЕОЛИТА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Ю.С. Мурашкина
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, murashkina02@gmail.com

Природные цеолиты принадлежат к группе каркасных алюмосиликатов. Они характеризуются высокой ионообменной способностью и молекулярно-ситовыми свойствами. Цеолиты могут использовать в различных областях промышленности в связи с их особенностями строения кристаллической решетки и спецификой минерального состава. В своей кристаллической структуре цеолиты содержат слабо связанную воду, которая при нагревании выделяется

Таблица 1. Значения температуры при потере массы для различных концентраций наполнителя в воздухе

Образец	Потеря массы, %			
	5	10	50	90
Ш	128,9	365,1	–	–
Э-0	182,9	245,9	395,3	506,6
Э/Ш-0,5	172,6	232,7	402,7	519,8
Э/Ш-1	185,5	246,5	402,1	514,3
Э/Ш-2	181,3	244,6	407,3	523,0
Э/Ш-5	174,4	236,9	411,8	534,5
Э/Ш-10	178,6	241,1	418,7	567,1

Таблица 2. Значения температуры при потере массы для различных концентраций наполнителя в аргоне

Образец	Потеря массы, %				Кислородный индекс
	5	10	50	90	
Ш	174,3	410,9	–	–	51,9
Э-0	191,9	267,2	376,4	554,4	20,9
Э/Ш-0,5	193,1	278,7	366,1	489,4	20,6
Э/Ш-1	210,6	296,3	373,8	742,1	21,5
Э/Ш-2	186,1	259,1	372,9	587,9	21,1
Э/Ш-5	194,9	287,2	368,2	–	22,7
Э/Ш-10	184,2	263,1	368,4	–	23,5

[1]. Таким образом, введение цеолитов в полимерные материалы как пламягасящих добавок будет способствовать улучшению термической стабильности и снижения горючести полимеров [2]. Целью данной работы являлось исследование влияния шивыртуйского цеолита на термическую и термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов.

Шивыртуйское месторождение цеолитсодержащего туфа было открыто в 1985 г. Оно расположено в Забайкальском районе возле станции Даурия. Среднее содержание цеолита в туфе около 50 %, а общие запасы составляют около 0,5 млрд тонн. Данное месторождение – одно из самых перспективных и крупных месторождений в России [3]. Исследуемая цеолитовая порода характеризуется высоким отношением Si/Al и по химическому составу относится к высококремнеземистой.

В качестве эпоксидного (модельного) композита была использована эпоксидная смола ЭД-20, а в качестве наполнителя – модифицированный природный цеолит Шивыртуйского месторождения, содержание цеолита в образцах составляло 0,5; 1; 2; 5; 10 масс. %. Природный цеолит был модифицирован нановолокнами оксигидроксида алюминия AlOOH [2].

Исследование влияния шивыртуйского цеолита на термическую и термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов проводилось с помощью метода термического анализа (ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600 – совмещенный термоанализатор). В таблицах 1 и 2 представлены значения температуры при потере массы для различных концентраций наполнителя при нагревании в окислительной и инертной средах – в воздухе и аргоне, соответственно. Кислородный индекс рассчитывали по формуле $КИ = 17,5 + 0,4M_{750}$, где M_{750} – остаток массы при температуре 750 °C.

В ходе проведенных испытаний было исследовано влияние шивыртуйского цеолита на термическую и термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов. На основании полученных результатов можно рекомендовать использовать шивыртуйский цеолит в качестве пламягасящей добавки в полимеры.

Список литературы

1. *Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов.– М.: Мир, 1967.– 391с.*

2. *Фахртдинова О.А., Назаренко О.Б., Мартемьянов Д.В., Путенпуракалчира М.В. // Энергетика: эффективность, надежность,*

безопасность: материалы XX Всероссийской научно-технической конференции, 2014.– Т.2.– С.114–116.

3. *Павленко Ю.В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья.– Чита: ЧитГУ, 2000.– 101с.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Нгуен Ван Тхань

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nguyenvanthanh2503@gmail.com

Актуальная проблема утилизации отходов и побочных продуктов пиролиза связана с увеличением мощности промышленных установок, вырабатывающих этилен, пропилен. Способом решения данной проблемы является синтез нефтеполимерных смол (НПС) на базе побочных продуктов пиролиза, которые широко применяют в качестве заменителей природных и синтетических продуктов в лакокрасочных материалах [1]. Однако существенным недостатком НПС является отсутствие в структуре функциональных групп, что ограничивает их области практического применения.

В связи с этим перспективным направлением улучшения эксплуатационных свойств НПС является получение НПС с функциональными группами. Функционизация осуществляется введением в структуру смол полярных функциональных групп, таких как карбоксильные, эпоксидные, карбонильные, нитро- и аминогруппы. Наличие таких полярных групп в составе смол позволяет улучшать адгезию и прочность покрытий [1].

Данная работа посвящена химической модификации НПС путем окисления и нитрования и исследованию прочностных свойств полученных продуктов. В качестве исходной использовали нефтеполимерную смолу ($НПС_{С9Т}$), полученную термической полимеризацией фракции $С_9$.

Окисление по реакции Прилежаева осуществляли в 30 %-ом растворе смолы в толуоле надуксусной кислотой, полученной «*in situ*», в присутствии серной кислоты при 75 °С в течение 3 часов. Для окисления взяли пероксид водорода в соотношении к НПС равном 0,5 : 1 (соотношение H_2O_2 и CH_3COOH – эквимолярное).

Нитрование проводили в 30 %-ом растворе смолы в хлороформе 64 %-ой азотной кислотой при температуре 60 °С в течение 4 часов. Расход азотной кислоты – 30 % от массы НПС.

Полученные нитрованная ($N\text{-}НПС_{С9Т}$) и окисленная ($О\text{-}НПС_{С9Т}$) смолы были исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах окисленных смол присутствуют полосы поглощения с частотой 1727 $см^{-1}$ (C=O) и 1240 $см^{-1}$ (C–O–C). В ИК-спектрах нитрованных смол наблюдаются полосы поглощения в области 1551$см^{-1}$ ($C–NO_2$), 1279 $см^{-1}$ ($C–O–NO_2$), и также полосы поглощения с частотой 1726 $см^{-1}$, 1240 $см^{-1}$, характерные для окисленных смол. Наличие карбонильных, эпоксидных групп в составе нитрованных смол объясняется возможностью окисления смол азотной кислотой. На основе исходных и модифицированных НПС были получены покрытия и исследования их физико-химические свойства

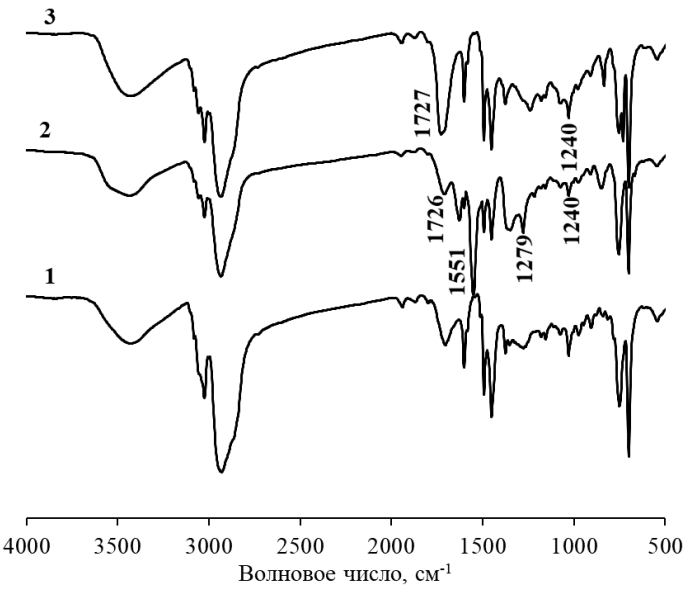


Рис. 1. *ИК-спектры НПС (1 – $НПС_{С9Т}$, 2 – $N–НПС_{С9Т}$, 3 – $О–НПС_{С9Т}$)*

(табл. 1).

Таким образом, результаты исследования показали, что возможна модификация НПС окислением и нитрованием в мягких условиях. Установлено, что введение кислород-, азотсодержащих групп в состав НПС привело к улучшению показателей твердости, адгезии, прочности при ударе их покрытий. Полученные смолы рекомендованы в качестве компонентов лакокрасочных композиций.

Список литературы

1. *Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы.– М: Химия, 1988.– 168с.*

ЭКСТРУДИРУЕМЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА

С.В. Панин[1,2], Д.А. Нгуен[2], Л.А. Корниенко[1], В.О. Алексенко[1,2], Д.Г. Буслович[1,2], Ю.В. Донцов[2]
Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gau_haman@tpu.ru

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является высокоэффективным термопластиком, обладающим высокой прочностью, химической и термической стойкостью, а также имеет высокий показатель текучести расплава, что благоприятствует его применению в аддитивных технологиях получения изделий сложной формы. Однако, являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур, ПЭЭК обладает низкой износостойкостью. В последнее время активно разрабатываются композиты на основе полиэфирэфиркетона. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций. В научной литературе обсуждаются возможности повышения износостойкости ПЭЭК введением различных твердосмазочных наполнителей (политетрафторэтилена, графита, дисульфида молибдена и пр.) [1–3], а также нанонаполнителей.

В настоящей работе исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе ПЭЭК с политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и короткими углеродными микроволокнами (КУВ) в условиях сухого трения скольжения. Проведен сравнительный анализ эффективности введения углеродных нанотрубок и нановолокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе ПЭЭК.

В работе использовали порошок ПЭЭК фирмы Victrex со средним размером частиц 50 мкм. В качестве наполнителей использовали частицы ПТФЭ (14 мкм) и короткие углеродные микроволокна (длина 70 мкм, ∅=10 мкм). Композиты на основе ПЭЭК получали методом горячего прессования при давлении 14 МПа и температуре 400 °С со скоростью последующего охлаждения 2 °С/мин.

Износостойкость образцов в режиме сухого трения определяли на машине трения СМТ-1 по схеме «вал-колодка» при нагрузке на образец, закрепленный в держателе, P=30 Н и скорости скольжения V=0,3 м/с (в соответствии с ASTM G77). Степень кристалличности оценивали на совмещенном анализаторе SDT Q600. ИК-спектры получали на спектрометре NIKOLET 5700. Структурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50.

Показано, что введение в ПЭЭК микрочастиц ПТФЭ в количестве до 20 вес.% позволяет снизить объемный износ композита до 3-х раз. При этом увеличение износостойкости указанных нанокомпозитов в условиях сухого трения скольжения регистрировали при умеренной скорости скольжения (V=0,3 м/с) и нагрузке P=30 Н. Также показано, что износостойкость композитов на основе ПЭЭК возрастает при его наполнении короткими углеродными микроволокнами. При этом максимальная износостойкость (в 2,5 раза выше, чем для исходного ПЭЭК) наблюдается в композите «ПЭЭК+30

вес.% КУВ». Обсуждается эффективность использования твердосмазочных наполнителей при разработке экструдируемых композитов на основе высокопрочной матрицы ПЭЭК для аддитивных технологий.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 16-48-700192_р_а, а также гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации НШ-5875.2018.8.

Список литературы

1. *Z.P. Lu, K. Friedrich // On sliding friction and wear of PEEK and its composites, Wear, 1995.– 181–183(2).– 624–631.*
2. *Jayashree Bijwe, Sukanta Sen, Anup Ghosh // Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes, Wear, 2005.– Vol.258.– Issue.10.– 1536–1542.*
3. *Géraldine Theiler, Thomas Gradt // Friction and wear of PEEK composites in vacuum environment, Wear, 2010.– Vol.269.– Issue.3–4.– 278–284.*

ОКИСЛЕНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.С. Пименова, И.Н. Сбитнев, В.Е. Капрелев
Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Aleksandrapimenova2@gmail.com

Атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом (3–5%) при производстве товарного полипропилена. Одним из направлений синтеза полимеров с заданными свойствами является метод модификации известных полимеров. Следовательно, повысить физико-химические свойства атактического полипропилена, тем самым, превратив данный полимер из отходов в один из видов сырья, можно путем привитой полимеризации. Привитую полимеризацию мономеров непредельного типа можно осуществить за счет реакций передачи цепи, использования неустойчивых перекисных групп в предварительно окисленном полипропилене. В данной работе объектом исследования является отход производства - атактический полипропилен, физические характеристики которого отличаются от ИПП: плотность 850 кг/м^3, температура размягчения 70–90Т °С, характеристическая вязкость 0,46 дл/г [1]. Химическая структура макромолекулы АПП, содержащая до 15% двойных связей, позволяет осуществлять как химическую, так и термомеханическую модификацию полимера [1].

Окисление ААП проводилась в растворе гептана при 90Т °С, окислителями, приведенными в табл. 1.

Окисленный АПП выделялся из реакционной массы, после чего определялись следующие характеристики: температуру размягчения, молекулярную массу и кислотное число (коэффициент кислотности) – количество едкого калия (КОН) в мг, израсходованного на нейтрализацию кислых соединений, содержащихся в 1 г анализируемого продукта. Содержание в АПП свободных кислот определяли объёмным титрованием раствором едкого калия навески продукта, растворенного в толуоле.

Окисление полимеров может происходить по трем направлениям:

1. Без разрыва углеродной цепи, т.е. число атомов углерода остается без изменения.
2. Окисление проходит по двойным связям с образованием карбонильных и гидроксильных групп.
3. Возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С–Н) в АПП наиболее слабая.

Наиболее сильным окислителем АПП явля-

Таблица 1. Окисление АПП различными окислителями

Окислитель	Кислотное число, мг	$T_{разм}$, °С
$KMnO_4$ (перманганат калия)	3,91	81
CH_3CO_3H (надуксусная кислота)	50,51	110
30% H_2O_2 (перекись водорода)	2,77	105
O_2 (кислород воздуха)	4,59	85

ется, судя по кислотному числу, является надуксусная кислота.

В ИК-спектре появляется интенсивная полоса поглощения при 1720 $см^{-1}$, что соответствует поглощению карбоксильной группы. Кроме того наблюдается широкая полоса поглощения при 3000 $см^{-1}$, свидетельствующая о появлении гидроксильной группы.

В составе АПП по данным заводского регламента содержится до 30% изотактической формы полипропилена. Окисление аморфно-кристаллического полимера происходит только в аморфной области, поэтому происходит повышение температуры размягчения окисленного АПП по сравнению с исходным полимером.

Окисленный атактический полипропилен (ОАПП) предназначен для нефтехимической и резинотехнической отраслей промышленности с целью получения продуктов с улучшенными вязкостными, смазывающими, термоокислительными, антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. *Нехорошев В.П., Госсен Л.П., Попов Е.А., Тузовская И.В.) // Журнал прикладной химии, 2000.– Т.73.– Вып.6.– С.996–999.*
2. *Нехорошев В.П., Тарасова О.И., Нехорошев С.В., Нехорошева А.В. // Вестник ЮГУ, 2015.– №S2(37).– С.123–128.*

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ТЕХНЕЦИЯ-99М

Е.В. Подрезова[1], М.С. Ларькина[2]

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

[2]Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Внутриклеточная доставка биологически активных веществ, в том числе лекарственных средств, имеет огромный потенциал для клинического применения, а также исследований поведения различных молекул в их естественном состоянии внутри клеток. В качестве таких транспортных средств в клеточной доставке изучаются микрокапсулы на основе поли(алилламина гидрохлорида) и поли(натрий 4-стирилсульфоната), собранные по технологии Layer-by-layer (LbL) (рисунок 1) и способные биоразлагаться [1].

Доставка биоактивных молекул до клеток целевым образом остается проблемой в разработке новых методов лечения. Для того чтобы визуализировать процесс распределения микрокапсул in vivo пригодны методы мечения радионуклидами, в частности доступным технецием-99м (^{99m}Tc). Ввиду своей недостаточной реакционной способности микрокапсулы способны связывать ^{99m}Tc только путем предварительного присоединения к ним хелатных групп. Для этой цели ранее на основе циклогексанона нами была предложена оригинальная методика синтеза хелатирующих агентов для прочного связывания ^{99m}Tc ω-бис(пиридин-2-илметил) амино)алифатических кислот, которые являются важными прекурсором для модификации веществ за счет образования прочной амидной связи [2, 3].

Предварительные результаты показали, что целесообразнее модифицировать не готовые микрокапсулы, а еще до начала их сборки основной субстрат, используемый для их получения, поли(алилламина гидрохлорид), который имеет доступные для ацилирования амино-группы (рисунок 2)

Очистку продукта проводили диализом

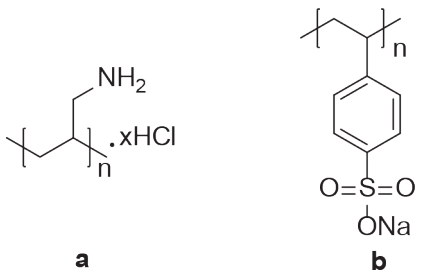


Рис. 1. *Структурные формулы поли(алилламина гидрохлорида) (**a**) и поли(натрий 4-стирилсульфоната) (**b**)*

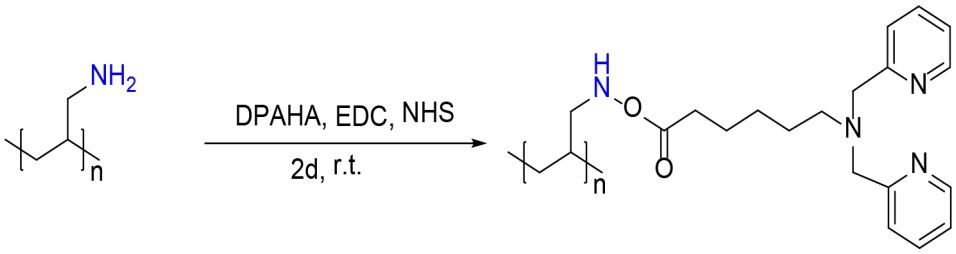


Рис. 2. *Химической модификации микрокапсул поли(алилламина гидрохлорида)*

в течение 48 ч в 500 мл воды очищенной при комнатной температуре, меняя воду через 12 ч. Для дополнительной очистки использовали гель-фильтрацию, используя колонки PD MiniTrap G-25 (GE Healthcare), калиброванные буфером.

Таким образом, мы разработали способ химической модификации микрокапсул на основе реакции ацилирования поли(алилламина гидрохлорида) с помощью ω-бис(пиридин-2-илметил)амино)алифатических кислот с высокими выходами.

Список литературы

1. *Kudryavtseva V.L., Li Zhaoa, Tverdokhlebov S.I., Sukhorukov G.B. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017.– 157.– P.481–489.*
2. *Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А. Способ получения ω-иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров. Патент № 2494087 от 27.09.2013.*
3. *Юсубов М.С., Ларькина М.С., Подрезова Е.В., Скуридин В.С., Стасюк Е.С. Способ получения ω–(бис(пиридин-2-ил)амино)алифатических кислот-прекурсоров с хелатными центрами для связывания металлов. Патент № 2616974 от 19.04.2017.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.А. Пылев, А.А. Молчанова, И.С. Аладышев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

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

Среди современных материалов, широко используемых в различных областях человеческой деятельности, важное место занимают полимеры и материалы на их основе. В последние годы интерес представляют полимеры на основе норборнена и его производных в связи с комплексом особых эксплуатационных свойств [1, 2].

Одним из новых и современных способов получения циклических олефинов является реакция метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ring-opening metathesis polymerisation (ROMP)).

Данная реакция является важным промышленным процессом и позволяет получить циклические и регулярные полимеры (например, полинорборнен). Процесс ведётся на рутениевых катализаторах типа Ховейды-Граббса II поколения, что позволяет более полно контролировать процесс.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла имеет ряд преимуществ по сравнению с уже известными синтезами: малостадийность доступность сырья, низкая температура процесса.

В настоящее время полимеры, полученные на основе ROMP-процесса, используются для получения электрических изделий и изоляционных материалов, а также в качестве клеев и конструкционных пластмасс.

Настоящее исследование посвящено синтезу и полимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-этилацетата. Получение мономера протекает в две стадии. На первой получают гидрохлорид этилового эфира аминоуксусной кислоты (рис. 1), реакция которого при взаимодействие с эндиковым ангидридом приводит к получению 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-этилацетата.

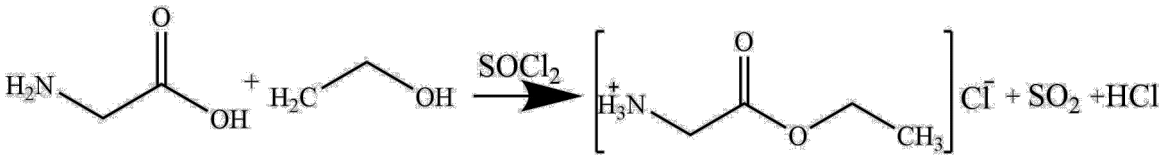


Рис. 1. *Схема реакции получения гидрохлорида этилового эфира аминоуксусной кислоты*

Для получения гидрохлорида этилового эфира аминоуксусной кислоты были осуществлены такие операции, как: очистка исходных компонентов, синтез, выделение и очистка целевого продукта и идентификация полученного вещества [3].

Синтез осуществлялся следующим образом: в круглодонную колбу с этиловым спиртом (43 мл; 0,74 моль) прикапывали тионилхлорид (10,8 мл; 0,15 моль) при температуре 0 °С в течение 30 минут. После этого полученный раствор доводили до комнатной температуры. После чего к раствору добавляли аминоуксусную кислоту (4,3 г; 0,06 моль). Смесь перемешивали в течение 120 часов при комнатной температуре. Затем избыток этилового спирта удаляли под вакуумом на роторном испарителе.

Оставшийся осадок суспендировали с диэтиловым эфиром (20 мл; 0,19 моль) при комнатной температуре в течение 1 часа. Полученный продукт отфильтровывали и высушивали под вакуумом. Выход полученного продукта составил 93 % от теоретически возможного.

Для изучения структуры были сняты ИК спектры полученного вещества, и обнаружено, что характерные для гидрохлорида этилового эфира аминоуксусной кислоты полосы поглощения полностью совпадают с полосами поглощения полученного вещества.

В результате, на данном этапе исследования был проведен синтез гидрохлорида этилового эфира аминоуксусной кислоты и подтверждена его структура методом инфракрасной спектроскопии. Температура плавления составляет 139 °С.

Список литературы

1. *Bielawski C.W., Grubbs R.H. Living ring-opening metathesis polymerization // Progress in Polymer Science, 2007.– V.32.– №1.– P.1–29.*
2. *S. Hayano, Y. Takeyama, Y. Tsunogae, I. Igarashi // Macromolecules, 2006.– 39(14).– P.4663–4670.*
3. *Biagini S.C.G. et al. The synthesis of N-norbornenyl-amino acids and esters: Monomers for the preparation of well defined polymers // Tetrahedron., 1995.– V.51.– №26.– P.7247–7262.*

МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ. IN VITRO ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ИМЛАНТАТА НА ИММУННЫЙ ОТВЕТ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

А.А. Ракина[1]
Научный руководитель – д.м.н. Е.Г. Чурина[2]

1Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

2Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, aar37@tpu.ru

Введение. Основной клинической проблемой при применении имплантируемых материалов является хроническое воспаление. Ключевыми клетками, которые способны как простимулировать, так и подавить воспалительные реакции в условиях микроокружения имплантата являются тканевые макрофаги. Часть резидентных тканевых макрофагов происходят из моноцитов, которые циркулируют в крови и получают свою первую дифференциацию и сигнал активации в процессе циркуляции [1].

Для оценки иммунного ответа на разраба-

тываемые материалы, в данной работе исследовали влияние гибридных кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования в присутсвии хитозана, поливинипирролидона и гиалуроновой кислоты , на жизнеспособность первичных человеческих макрофагов, а также на секрецию ими провоспалительного цитокина TNF-α.

Материалы и методы. Первичные макрофаги человека были выделены из лейкоцитарно-тромбоцитарной массы индивидуальных здоровых доноров. В качестве контроля культивировали моноциты без исследуемых материалов. Выделенные моноциты были сразу же простимулированы цитокинами: IL4 – 10 нг/мл (Peprotech, Германия), IFNγ – 100 нг/мл (Peprotech, Германия) и культивировались в течение 6 дней в CO_2-инкубаторе при температуре 37 °C. Жизнеспособность M0, M1 и M2 человеческих макрофагов на 6 день кокультивирования с исследуемыми материалами исследовали с использованием флуоресцирующего красителя Alamar blue (Sigma, США) [2]. Для определения концентрации TNF-α отбирали супернатанты по окончании культивирования клеток на 6 день эксперимента. Определение концентрации TNF-α (R&D Systems, США), проводилось с помощью сэндвич-ИФА согласно инструкции производителя. Представлены результаты анализа для 3 индивидуальных доноров.

Результаты и обсуждение

Нанесение кальций-фосфатных покрытий на титановую подложку способствует увеличению жизнеспособности M0 человеческих макрофагов (относительная жизнеспособность клеток больше, чем в контроле (>100%)). При этом, нанесение на подложку кальций-фосфатных покрытий, полученных с добавлением поливинилпирролидона и хитозана в раствор электролита, способствует достоверному увеличению жизнеспособности M1 макрофагов по сравнению с другими материалами. Кокультивирование M2 макрофагов с исследуемыми материалами не влияет на их жизнеспособность, за исключением материала с покрытием из кальций-фосфатов с добавлением хитозана, где жизнеспособность M2 макрофагов достоверно выше. Жизнеспособность M1 макрофагов, кокультивированных с материалами, ниже, чем в контрольной культуре (<100%). Наблюдаемые реакции первичных макрофагов человека являются донор-специфичными. Среди 3 доноров один имеет выраженные воспалительные реакции на все исследуемые типы материалов. Присутствие материалов не стимулирует секрецию TNF-α M2-макрофагами двух других доноров. Таким образом, нанесение гибридных кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, увеличивает биосовместимость материалов. Добавление в раствор электролита поливинилпирролидона и гиалуроновой кислоты позволяет получать гибридные покрытия с противовоспалительными свойствами.

Список литературы

1. *Mantovani A. et al. The chemokine system in diverse forms of macrophage activation and polarization // Trends in immunology, 2004.– V.25.– №12. – P.677–686.*
2. *Nakayama G.R. et al. Assessment of the Alamar Blue assay for cellular growth and viability in vitro // Journal of immunological methods, 1997.– V.204.– №2.– P.205–208.*

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ПОЛИАЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ НЕФТЕЕМКОСТИ

М.А. Самусь, Д.А. Портянкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Красицкая

Дальневосточный федеральный университет
690091, Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, samusiha@mail.ru

Целью исследования явился синтез пористых сорбционных материалов с заранее заданным набором характеристик с использованием в качестве темплата элементорганического полимера, а также исследование нефтеёмкости полученных материалов.

Частичное расщепление силоксановой связи в полиалюмофенилсилоксане $\{(PhSiO_{1,5})_3AlO_{1,5}\}_n$ (Si/M=3) растворами NaOH заданной концентрации приводит к получению материалов с повышенной пористостью. В реакционной системе взят избыток щелочи в разном мольном отношении к полимеру (образец 1 – трехкратный избыток, образец 2 – шестикратный избыток, образец 3 – девятикратный избыток гидроксида натрия). Исходное соединение и полученные образцы были охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии, РФА, сканирующей электронной микроскопии, изучены удельная поверхность образцов ($S_{уд}$) (по методу БЭТ) и распределение пор по размерам (по методу Дубинина-Астахова) [1]. Исследование зависимости свойств полученных сорбентов от условий синтеза, а именно от концентрации NaOH в реакционной системе показало линейное увеличение таких характеристик, как удельная поверхность, объем пор, а также повышение сорбционной активности по метиленовому синему и метиленовому оранжевому в соответствии с методикой ГОСТ 4453-74 [2].

Следующим этапом исследования явилось определение нефтеемкости полученных образцов, а также определение зависимости этого показателя от их пористости. Нефтеёмкость определялась по модифицированной методике Standard Test Method for sorbent performance of adsorbents (ASTM F726-99): после выдерживания в течение 15 мин в моторном масле (РОСНЕФТЬ OptimumSQ/CDSAE 15W-40) 1,00 г образца фиксировали массу сорбента с удерживаемым нефтепродуктом до установления постоянных значений [3]. В данном случае постоянные значение устанавливаются по истечении 5–7 минут. Кривые истечения образцов различаются (рис. 1).

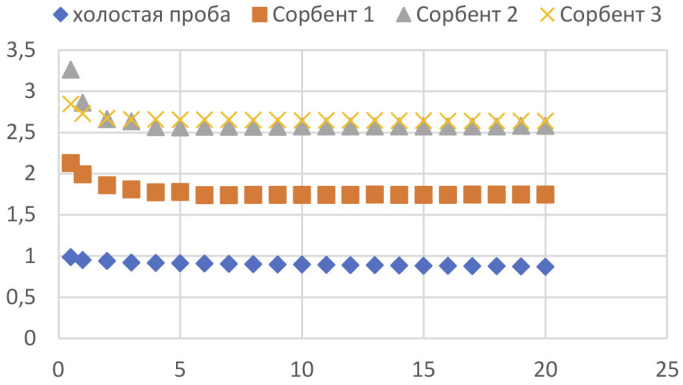


Рис. 1. *Кривые истечения образцов 1-3 по сравнению с холостой пробой*

Таблица 1. Нефтеёмкость образцов в зависимости от времени истечения

Время дренажа, мин.	Образец 1	Образец 2	Образец 3
0,5	1,96	2,97	2,73
1	1,83	2,57	2,62
20	1,58	2,28	2,52

Максимальную нефтеемкость показал образец 3 (табл. 1), полученный обработкой девятикратным избытком щелочи. Наблюдается зависимость увеличения нефтеемкости от повышения концентрации щелочи в реакционной системе при синтезе сорбентов. При этом отношение нефтеемкостей сорбентов увеличивается с 1,58 (сорбент 1) до 2,52 при 20 мин. дренажа (сорбент 4), т.е. нефтеемкость (отличается в ~1,6 раза) пропорциональна изменению пористости поверхности, которая возрастает при увеличении концентрации щелочи в реакционной системе.

Список литературы

1. *Самусь М.А., Красицкая С.Г., Баланов М.И., Грибова В.В. Создание функциональных материалов на основе полиметаллофенилсилоксанов и исследование сорбционных свойств // IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017.– Новосибирск, НГУ, 2017.– С.80.*
2. *Samus' M.A., Krasitskaya S.G., Balanov M.I., Morgun N.P., Tsvetnov M.A. // Key Engineering Materials, 2017.– V.743.– P.310–313.*
3. *Ярыгин Д.В., Лим Л.А., Руденко А.А. и др. Нефтесорбенты на основе полиэтилена // Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием.– Улан-Удэ, БГУ, 2017.– С.244–245.*

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИКОЛИДА С АЗЕОТРОПНОЙ ОТГОНКОЙ ВОДЫ

М.Е. Сидельцев, А.Е. Лукьянов

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sideltsev.max@yandex.ru

В настоящее время биоразлагаемые полимеры находят большое применение в различных областях науки и промышленности. Они используются в качестве материала для упаковочных изделий, для изготовления бытовых предметов, а также активно применяются в медицинских целях. Такое стремление к использованию данных материалов обусловлено способностью биоразлагаемых полимеров к быстрой деградации в природе и организме человека [1].

Алифатические полиэфиры являются одними из наиболее часто используемых биоразлагаемых полимеров, так как данные соединения, а также их сополимеры, находят широкое применение в медицине, в качестве шовных материалов, штифтов, а также носителей лекарственных средств [2, 3]. Один из основных способов получения полигликолида это полимеризация гликолида с раскрытием кольца.

В данной работе синтез гликолида проводился из 70 % раствора гликолевой кислоты (ГК) в две стадии: поликонденсация ГК в олигомер и его деполимеризация до гликолида. Поликонденсация кислоты проводилась в присутствии растворителя, образующего азеотропную смесь с водой, с целью уменьшения времени реакции. Эти растворители подбирались по составу азеотропной смеси и по их температуры кипения. Данная стадия проводилась на роторном испарителе при скорости вращения колбы равной 60 об/мин и при температуре бани – 150 °C. При этом в первый час реакция проводилась при атмосферном давлении и без добавления растворителя. Затем добавлялся растворитель, в количестве, необходимом для образования азеотропа с оставшейся водой, и реакция сопровождалась постепенным понижением давления до 50–20 mbar.

На стадии деполимеризации олигомера добавлялся катализатор – оксид сурьмы (III) (1 % по массе). Сам процесс проводился на установке для вакуумной перегонки при вакууме 13–11 mbar в атмосфере азота. Гликолид-сырец, полученный при деполимеризации, подвергался очистке от примесей перекристаллизацией из этанола. В таблице 1 приведены сравнительные данные по синтезу гликолида с различными растворителями.

Следует отметить, что выход гликолида и его чистота зависит от используемого раствори-

Таблица 1. Выход и свойства гликолида

Растворитель	Выход гликолида-сырца, %	Выход гликолида после очистки, %	Температура плавления после очистки, °C
Без растворителя	38,2	14	80,3
Ацетонитрил	35,3	14	75,3
Циклогексанон	26,9	10	77,0
Бензол	35,2	22	78,3

теля. Наибольший выход гликолида и его чистота наблюдаются при использовании бензола. Но при этом не один из образцов после однократной перекристаллизации не имел температуру плавления, соответствующей справочной 83–85 °С. Гликолид, полученный без растворителя, имел наиболее близкую температуру плавления к литературной.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что, применение азеотропной отгонки воды при данных условиях не приводит к увеличению выхода гликолида, хотя и позволяет сократить время реакции получения олигомера ГК.

Список литературы

1. *Тасекеев М.С. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК / Тасекеев М.С., Еремеева. Аналит. Обзор.– Алматы: НЦ НТИ, 2009.– 200с.*
2. *Bostman O. et al. Foreign-body reactions to fracture fixation implants of biodegradable synthetic polymers // Bone & Joint Journal, 1990.– V.72.– №4.– P.592–596.*
3. *Weiler A. et al. Biodegradable implants in sports medicine: the biological base // Arthroscopy, 2000.– V.16.– №3.– P.305–321.*
4. *Dos Santos I., Morgat J.L., Vert M. Glycolide deuteriation by hydrogen isotope exchange using the HSCIE method // Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 1999.– V.42.– №11.– P.1093–1101.*

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

М.В. Старовойт

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

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

Коррозия промышленного оборудования и трубопроводов в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях является одной из важнейших проблем. Именно из-за коррозионного износа происходит около 70% зафиксированных аварий, что приводит к огромным убыткам [1]. Защита нефтегазовых сооружений от внешних воздействий является актуальной задачей.

На сегодняшний день существует несколько способов защиты от коррозии. К одному из них относят нанесение сплошного защитного покрытия из битумов и различного типа ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов часто используются улеводороды, содержащие атомы кислорода, серы, азота и фосфора, которые хорошо совмещаются со структурой битумов.

В работе [2] была исследована возможность применения композиций на основе минеральных масел, продуктов нитрования олигомеров этилена (фракции C_8, C_{10}, C_{14}) и амидов нефтяных кислот в качестве ингибиторов коррозии. При добавлении 10% данного ингибитора в минеральное масло И-40 улучшается эффективность защиты металла от действия коррозии.

Целью данной работы является получение битумно-смоляных композиций (БСК) на основе нитрованных нефтеполимерных смол и исследование антикоррозионных свойств покрытий на их основе.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ароматических нефтеполимерных смол, полученные термической ($НПС_{С9_ТЕРМ}$), инициированной ($НПС_{С9_ИН}$) и катионной ($НПС_{С9_ИОН}$) полимеризацией.

Модификацию осуществляли по стандартной методике, учитывая, что исследуемая нефтеполимерная смола на 75% состоит из стирольных звеньев, и нитрованию подвергается каждое третье звено полимерной цепи [3]. Нитрование 50% раствора смолы в хлороформе при температуре 70 °С в течение 3 часов выполняли при помощи азотной кислоты; при этом получали смолы, обозначаемые N-НПС.

Исходные и нитрованные нефтеполимерные смолы использовали для приготовления битумно-смоляных композиций с вариацией содержания смолы в них от 1 до 15%. БСК готовили смешением 40% растворов битума и смол в нефтяном сольвенте при температуре 20–25 °С. Водопоглощение, кислотостойкость и щелочестойкость покрытий битумно-смоляных компо-

Таблица 1. Водопоглощение покрытий битумно-смоляных композиций, битума и смол

% смолы в БСК	0	1	3	7	10	15	100
$НПС_{С9_ИН}$	0,12	0,06	0,08	0,09	0,07	0,05	0,62
$N\text{-}НПС_{С9_ИН}$	0,12	0,09	0,02	0,07	0,03	0,01	0,56

зиций, определенные по стандартным методикам, представлены в таблице 1.

Показано, что покрытия на основе битумно-смоляных композиций, включающих как исходные, так и модифицированные смолы, имеют значения водопоглощения ниже значения битумного покрытия, что позволяет обеспечить хорошую гидроизоляционную стойкость их в процессе эксплуатации, и подтверждает целесообразность получения композиций. Исследования покрытий на кислотостойкость (10%-й раствор H_2SO_4) и щелочестойкость (3%-й раствор NaOH) показали, что использование полученных БСК эффективно для антикоррозионной защиты. Под воздействием слабого раствора кислоты на покрытиях БСК появились дефекты (пузырьки), незаметные невооруженному глазу, тогда как на битумном покрытии дефекты были более очевидны. Под действием раствора каустической соды покрытия немного изменили цвет. При удалении защитного покрытия с металлической пластины очагов коррозии не обнаружено.

Полученные составы БСК могут быть использованы для нанесения защитных покрытий.

Список литературы

1. *Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А.М. Сухотина.– Ленинрад: Химия, 1989.– 456с.*
2. *Аббасов В.М., Махмудова Л.А., Талыбов А.Г., Алиева Л.И. Маслорастворимые ингибиторы коррозии – амиды нефтяных кислот и продуты нитрования олигомеров этилена // Практика противокоррозионной защиты, 2007.– №4.– С.25.*
3. *Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений.– Самара: Универс. групп, 2007.– С.54.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ГРАББСА II НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Та Куанг Кыонг
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, langtutimhoa32@yahoo.com

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) получается по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений вольфрама, молибдена и рутения [1]. Рутениевый катализатор отличается от других высокой активностью и простой технологии получения.

В данной работе, для полимеризации дициклопентадиена (ДЦПД) был использован катализатор Граббса второго поколения:

Катализатор получен согласно патенту [2]. Целью исследования является определение концентрации, при которой полученный ПДЦПД имеет наилучшие физико-механические характеристики.

Методика эксперимента. Катализатор добавлен к мономеру с различными концентрациями (с 0,003 до 0,02% от массы мономера).

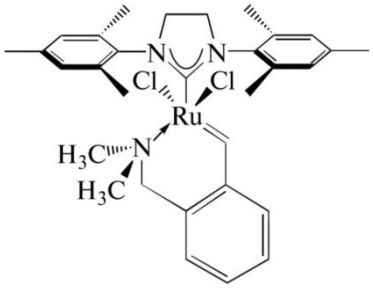


Схема 1.

Таблица 1. Физико-механические показатели ПДЦПД при разных концентрациях катализатора

Показатель	Концентрация катализатора (от массы ДЦПД), %				
	0,003	0,005	0,006	0,010	0,020
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м^2	2,8	3,1	3,2	3,3	3,2
Модуль упругости при изгибе, МПа	1519	1563	1596	1600	1552
Прочность при изгибе, МПа	59	64	69	76	70
Модуль упругости при растяжении, МПа	1645	1687	1725	1760	1341
Прочность при разрыве, МПа	42	47	50	55	66
Относительное удлинение при разрыве, %	9	24	72	93	128

Полимеризация была проведена при температуре 180 °С. Время полимеризации 2 часа. Из полученных пластин были подготовлены образцы для испытания на ударную вязкость (по Изоду), изгиб и растяжение.

В таблице 1 приведены зависимости физико-механических показателей ПДЦПД от концентрации катализатора Граббса.

Из таблицы можно заметить увеличение всех физико-механических показателей ПДЦПД с увеличением концентрации катализатора и большинство из них снижаются при концентрации свыше 0,01 %. Это объясняется снижением степени сшивки полимера при высокой концентрации катализатора.

Выводы. По результатам проведенной работы можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией катализатора Граббса II для получения ПДЦПД является 0,01 %. Некоторые показатели повышаются при концентрации катализатора свыше 0,01 %, но при этом увидели ухудшение других показателей.

Список литературы

1. *Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck).– Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 2005.– 142p.*
2. *Патент RU 2409420C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С. и др.Заявл. 21.08.2009. Опубл. 29.01.2011.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН/ОКСИД АЛЮМИНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3

А.Н. Таракановская, О.Д. Тарновская, М.А. Поздняков

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян,
к.т.н., начальник ЛСиПП Дирекции по химии и переработке полимеров Н.А. Бауман

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

В настоящее время полимерные материалы находят свое широкое применение буквально во всех областях производства. В частности, интерес представляет использование их при создании композиционных теплопроводящих материалов [1], которые могли бы заменить детали из металлических сплавов при изготовлении элементов светодиодов, отражателей, радиаторов, корпусов электроники и т.д.

Однако, несмотря на ряд преимуществ полимеров, таких как простота их механической обработки, возможность создания деталей различной сложной формы, малого веса готовых изделий, коррозионной устойчивости, на данный момент выпускаемые в промышленности теплопроводящие материалы на основе полимеров характеризуются достаточно низкими показателями теплопроводности (0,1–0,4 Вт/(м•К)) и не могут в полной мере служить заменой металлических элементов конструкции [2].

Перспективным направлением в решении сложившейся проблемы может стать создание композитов на основе полимеров, наполненных наноразмерными (НР) металлами и их соедине-

Таблица 1. Кодированные составы композиционных смесей

Шифр	Содержание, масс.%			λ, Вт/(м•К)
	МР Al_2O_3	НР немодиф. Al_2O_3	НР модиф. Al_2O_3	
1	–	–	–	0,0812
2	∨	–	–	0,1058
3	∨	∨	–	0,1006
4	∨	–	∨	0,0920
5	–	∨	–	0,1036
6	–	–	∨	0,0876

ниями, например, оксидами металлов.

В связи с этим, целью данной работы является выявление закономерности изменения теплопроводящих свойств композитов на основе полипропилена, наполненных микроразмерным (МР) Al_2O_3, при дополнительном введении нановолокна Al_2O_3.

В качестве полимерной матрицы использовался порошок гомополипропилена с ПТР=25 г/10 мин (ООО «Тобольск-Полимер», Тобольск). В качестве наполнителей – термоактивированный МР порошок Al_2O_3 с размером частиц до 0,2 мм, удельной поверхностью не менее 150 м^2/г (ООО «Техпроект», Екатеринбург), немодифицированное и силанизированное НР волокно Al_2O_3 длиной 150–350 нм, диаметром 5–50 нм, удельной площадью поверхности 155 м^2/г (ANF Technology, Эстония). Композиции были получены на двухшнековом экструдере, гранулированы и использованы для изготовления тестовых образцов для определения коэффициента теплопроводности [λ] согласно ГОСТ 7076-99.

Кодированные составы исследуемых композиционных материалов и значения коэффициента теплопроводности представлены в таблице 1.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1) Композит на основе полипропилена, наполненный МР Al_2O_3, характеризуется наибольшим значением λ по сравнению с наполненным НР Al_2O_3.

2) При совместном наполнении полипропилена МР и НР Al_2O_3 не наблюдается повышение λ, вероятно, количества введенного НР волокна любого типа оказалось недостаточно для проявления положительного синергетического эффекта на теплопроводящие свойства композита.

3) Стоит также отметить, что при использовании в качестве наполнителя НР волокна Al_2O_3, дополнительно модифицированного силанизирующим агентом, значение λ оказалось ниже, чем у композита полипропилен/немодифицированный НР Al_2O_3. По результатам работ у модифицированного НР волокна Al_2O_3 нами не выявлено явных преимуществ перед немодифицированным при изготовлении теплопроводящих композиций.

Список литературы

1. *Чуков Н.А. Дисс. ... канд. техн. наук. Нальчик: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2011.– 110с.*
2. *Олифиров Л.К. Дисс. ... канд. техн. наук.– Москва: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2016.– 154с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ ОСОБЕННОСТЕЙ ВВЕДЕНИЯ И ТИПА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

О.Д. Тарновская[1], А.Н. Тараканова[1], М.А. Поздняков[1]
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян[1],
к.т.н., начальник ЛСиПП Дирекции по химии и переработке полимеров Н.А. Бауман[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksentawr@mail.ru

[2]ООО «НИОСТ»
634067, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), наполненные техническим углеродом (сажей), получили широкое распространение благодаря их низкой стоимости. Подобные ПКМ характеризуются удовлетворительными электропроводящими свойствами, что позволяет расширить диапазон их применения. В зависимости от типа наполнителя порог перколяции, обеспечивающий необходимый уровень электропроводности для таких ПКМ, варьируется от 10 до 40 масс.%. Такие значительные количества наполнителя, в свою очередь, приводят к ухудшению механических и реологических свойств композиций [1]. Поэтому актуальной задачей является введение в саженаполненные композиции углеродных наполнителей в виде их наноразмерных форм – углеродных нанотрубок (УНТ), способных при минимальном количестве обеспечивать необходимый уровень электропроводности.

Целью данной работы являлось исследование влияния способа приготовления композиций на основе статистического сополимера пропилена с этиленом и углеродных наполнителей на электропроводящие свойства готовых композиций.

В качестве полимерной матрицы была выбрана трубная марка статистического сополимера пропилена с этиленом PPR003EX/1 (ООО «Томскнефтехим», Томск). В качестве наполнителей использованы сухие однослойные (LG, Корея) и многослойные (OCSiAl, Новосибирск) УНТ в количестве, рекомендуемом производителями, а также технический токопроводящий углерод марки УМ-76 (ООО «Омсктехуглерод», Омск).

Для равномерного распределения углеродных наполнителей в полимерной матрице предварительно были приготовлены мастербатчи с однослойными УНТ (оУНТ), многослойными УНТ (мУНТ) и сажей в статсополимере марки PPR003EX/1. Мастербатчи на основе УНТ получали двумя способами: на одношнековом и двухшнековом экструдерах. На основе полученных мастербатчей были приготовлены композиции с определенным содержанием УНТ и различным содержанием сажи в статсополимере марки PPR003EX/1. Изготовление композиций осуществлялось на двухшнековом экструдере.

Еще один способ приготовления композиций – введение УНТ с применением ультразвука как средства разрушения их агрегатов. Композиции были приготовлены на двухроторном смесителе и двухшнековом экструдере с использованием мастербатча сажи и композиции на основе оУНТ, предварительно обработанных ультразвуком.

Для всех типов композиций в зависимости от концентрации углеродных наполнителей по ГОСТ 20214-74 было определено удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v).

Результаты определения ρv композиций показали, что значительный эффект наблюдается при наполнении композиций оУНТ и мУНТ, мастербатчи которых получены на двухшнековом экструдере. Отмечено, что введение УНТ таким способом позволило достичь значения ρv готовой композиции порядка 10^4 Ом•см. Подобные композиции с оУНТ, обработанными ультразвуком, имеют значения ρv порядка 10^5 Ом•см, причем значения аналогичны как для композиций, полученных на двухроторном смесителе, так и для композиций, полученных на двухшнековом экструдере.

По результатам выполненной работы сделаны следующие выводы:

1) Установлен положительный эффект введения рекомендуемых производителями количеств УНТ на электропроводящие свойства саженаполненных композиций на основе полиолефинов, изготовленных методом компаундирования, что, очевидно, связано с достигаемой степенью диспергирования УНТ.

2) Не выявлено значительных изменений электропроводящих свойств композиций в зависимости от предварительной обработки ультразвуком представленных количеств оУНТ.

3) В зависимости от типа УНТ (оУНТ или мУНТ) существенных отличий в электропроводящих свойствах композиций не обнаружено.

Список литературы

1. *Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. // Физика твердого тела, 2012.– Т.54.– №10.– С.1993–1998.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИХ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИТОВ

С.А. Тимерханов, А.А. Паламарчук, П.Б. Дьяченко
Научный руководитель – к.т.н., младший научный сотрудник П.Б. Дьяченко

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, RHTUPOL@mail.ru

Высоконаполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе мономерных акриловых связующих и минеральных природных наполнителей различной дисперсности являются одними из наиболее перспективных конструкционных химстойких материалов для восстановления (ремонта) цементобетонных сооружений и конструкций, дорожных и аэродромных покрытий [1]. «Холодное» отверждение таких составов протекает под действием окислительно-восстановительных систем, содержащих пероксид бензоила (ПБ) и третичные амины, при этом наиболее широкое применение нашла система ПБ – N,N-диметиланилин (ДМА) [1], способная инициировать радикальную полимеризацию вплоть до минус 40 °С [2].

Ранее коллективом авторов РХТУ им. Д.И. Менделеева было показано [1], что варьирование концентраций и соотношения ПБ и ДМА является эффективным способом регулирования как прочности на сжатие высоконаполненных (более 80 %) акриловых ПКМ, так и скорости её набора. В то же время хорошо известно [3], что при полимеризации ненаполненных мономеров природа амина оказывает существенное влияние на скорость распада ПБ (который ускоряется не только самими аминами, но и продуктами их взаимодействия с ПБ), на скорость полимеризации, а также на глубину процесса. К тому же использование аминов, способных участвовать в реакциях передачи цепи, может привести к снижению гель-эффекта и связанного с ним неконтролируемого разогрева реакционной смеси, обуславливающего ухудшение свойств образующихся полимеров.

Цель настоящей работы – оценка эффективности использования инициирующих систем ПБ - N,N-диметил-N-бензиламин (ДМБА) и ПБ – 2-[4-(диметиламино)фенил]этиловый спирт (ДМАФЭ) для отверждения высоконаполненных акриловых ПКМ в интервале температур от минус 25 до +25 °С.

В качестве мономерного акрилового связующего в работе использованы метилметакрилат (ММА) и его смесь с метакриловой кислотой (МАК, до 15 мас. %). Содержание связующего в композите и состав минеральных наполнителей по [1]; интервал варьирования содержаний ПБ от 2 до 6 мас. %, ДМБА и ДМАФЭ от 0,5 до 3,0 мас. %.

Отверждение ПКМ проводили при +25, +4 и минус 25 °С в специально изготовленных формах в виде куба с длиной ребра 10 см.

Прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) образцов ПКМ определяли в возрасте 7 сут с использованием пресса С040N Matest (Италия) при скорости нагружения 0,6 МПа/с; для контроля прочности на более ранних сроках отверждения применяли склерометр ОНИКС-2.4.

Было установлено, что при температурах отверждения от минус 25 до +25 °С в присутствии инициирующей системы ПБ-ДМБА

отверждение высоконаполненных акриловых ПКМ (т.е. достижение твердого недеформируемого состояния) не происходит. Только при повышении температуры отверждения до +40 °С были получены композиты с прочностью на сжатие ≤20 МПа (при требовании к ремонтным материалам − не менее 40 МПа [1]). Малая скорость полимеризации в присутствии ДМБА может быть связана с низким содержанием в реакционной системе инициирующих пероксидных радикалов из-за высокой устойчивости комплексов между ПБ и ДМБА, образующихся на первой стадии распада пероксида [4].

В отличие от ДМБА, в присутствии ДМАФЭ отверждение высоконаполненных акриловых ПКМ, инициируемое ПБ, протекает с высокой скоростью (время отверждения от 10 до 100 мин). При этом с увеличением содержания ДМАФЭ (при постоянном содержании ПБ) $\sigma_{сж}$, проходя через максимум (~50–70 МПа в зависимости от температуры отверждения и состава связующего), понижается. Следует подчеркнуть, что во всех случаях оптимальное содержание ДМАФЭ не превышает 1,7 мас.%, что в 2–4 раза ниже, чем содержание ДМА в оптимизированных рецептурах ПБ-ДМА [5], а время достижения $\sigma_{сж}$=40 МПа при использовании системы ПБ-ДМАФЭ сокращается в 1,5–3,7 раза.

Список литературы

1. *Рыбалко В.П. и др. // Журн. прикл. химии, 2014.– Т.87.– №9.– С.1362–1367.*
2. *Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов.– М.: Наука, 1972.– 240с.*
3. *Ефремова Е.П. и др. // Высокомол. соед., 1985.– Т.27(А).– №3.– С.532–537.*
4. *Заикина А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2010.– Т.53.– Вып.3.– С.86–89.*
5. *Дьяченко П.Б. Дисс. … канд. техн. наук.– Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.– 269с.*

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ РЯДА КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ ОЛИГОМЕРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А.О. Удовик, А.Д. Шутова, А.Л. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ann_95u@mail.ru

В последние десятилетия интенсивно ведутся исследования в области биоразлагаемых полимеров, среди которых наиболее активно исследуется полилактид, который является крупнотоннажным продуктом, используемым для производства биокомпостируемой упаковки [1], что позволило решить многие экологические проблемы с отходами. Еще более перспективным направлением использования полилактида и его сополимеров оказалось изготовление различных медицинских изделий (матриксы, скаффолды, имплантаты и т.д.), т.к. они не отторгаются организмом человека, постепенно деградируют, способствуют ускорению процесса заживления ран различного происхождения и устранению травм и патологий опорно-двигательного аппарата [2–4], а в результате этого сокращается длительность послеоперационной реабилитации пациентов.

Для производства полилактида и его сополимеров в качестве сырья обычно используют лактид, в свою очередь получаемый из олигомера молочной кислоты.

Известно, что выходы лактида нужной чистоты могут меняться только при очистке от 28 до 78 % [5]. В работе [6] показана прямая зависимость выхода и чистоты лактида с увеличением молекулярной массы олигомера. При этом также снижается содержание D,L-лактида и мезолактида в лактиде-сырце.

Поэтому представляло интерес сравнить активность ряда катализаторов (ZnO, цеолит и силикагель) в этом процессе в одинаковых условиях.

В процессе поликонденсации использовалась молочная кислота с концентрацией 80 %, в которую сразу добавлялся катализатор (до концентрирования). Колба с реакционной массой помещалась на роторный испаритель фирмы Heidolph (полисилаксановая баня) с програм-

мируемым перемешиванием и температурным профилем. Синтез проводился под вакуумом с постоянной подачей аргона через барботирующую трубку напрямую в реакционную массу. Вакуум создавался с помощью вакуумной станции Laboxact, также использовали чиллер Julabo для конденсации паров.

Поликонденсация МК проводилась при температуре 125–150 °С и давлении 30–22 мбар в течение 3 часов. По окончании синтеза отбиралась аликвота олигомера, растворялась в трихлорметане, центрифугировалась или отфильтровывалась от остатков катализатора. После фильтрации растворитель выпаривался до достижения постоянной массы образца.

Структура олигомеров МК изучалась с использованием ИК-спектроскопии и ПМР.

Для определения молекулярной массы (ММ) олигомера МК использовался метод вискозиметрии (вискозиметр Освальда).

Полученные данные показывают, что при термической поликонденсации молочной кислоты без катализатора за три часа достигается ММ олигомера, равная 1800 Да, а при использовании оксида цинка в качестве катализатора – 2700 Да, цеолитов – 6300 Да и силикагеля – 8400 Да соответственно.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при использовании силикагеля в качестве катализатора при синтезе олигомеров молочной кислоты достигается наибольшая молекулярная масса олигомера МК по сравнению с другими испытанными катализаторами.

Список литературы

1. *Jasim Ahmed, Sunil K. Varshney. Polylactides–Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. International Journal of Food Properties, 14:1, P. 37-58, DOI:10.1080 / 10942910903125284.*
2. *Полимеры в биологии и медицине // под ред. Дженкинса М.; пер. Киселёва О.И.– М.: Научный мир, 2011.– С.256.*
3. *Dumitriu Ed. S., Dekker M. // Polymeric biomaterials. Inc., 2002.– P.1183.*
4. *Ganesh Narayanan a,b,c, Varadraj N. Vernekar a,b,c, Emmanuel L. Kuyinua,b,c, Cato T. Laurencin. Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopaedic regenerative engineering. Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016).– P.247–276.*
5. *Zhang H., Ruan J., Zhou Z. // J. Cent. South. Univ. Texnol., 2005.– Vol.12.– №3.– P.246–250.*
6. *Yoo D.K., Kim D., Lee D.S.//Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst. Macromolecular Research, 2006.– Vol.14.– №5.– P.510–516.*

ПРОЦЕССЫ РАЦЕМИЗАЦИИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Т.В. Ушакова
Научный руководитель – к.т.н., ассистент В.Н. Глотова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ushakovatv@sibmail.com

В свете тенденции к увеличению экологичности производства все большее внимание привлекают полимерные материалы, поддающиеся биохимическому разложению. Большой интерес в этом смысле вызывает полилактид (далее – ПЛ) – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Помимо возобновляемости ресурсов для производства ПЛ, низкой токсичности и экологически чистых характеристик наряду с производительностью, сопоставимой со многими пластмассами на основе нефти, к достоинствам ПЛ относятся также высокая технологичность по сравнению с другими биоматериалами (он может быть переработан любыми способами – экструзия, термоформование, литье под давлением, выдувное формование), потребление значительно меньше энергетических затрат, чем производство полимеров на нефтяной основе [1]. ПЛ широко применяется в различных сферах народного хозяйства: медицинские технологии, пищевая индустрия, сельское хозяйство, нефтегазовая и другие отрасли [2].

Мономер ПЛ – молочная (2-гидрокси-пропановая) кислота (МК) – существует в двух

энантиомерных формах – L- и D-формах, а также эквимолярной смеси двух энантиомеров – L,D-молочная кислота (рацемат). Энантиомерный состав исходной молочной кислоты (соотношение L- и D-МК) влияет на физические свойства полученного ПЛ (температура плавления, срок деградации полимера и др.) [3]. Поэтому для достижения заданных свойств важно достигнуть необходимых пропорций L- и D-звеньев. На каждом из этапов получения ПЛ происходит рацемизация – процесс преобразования оптически активного вещества, уменьшение его оптической активности [4]. Целью данной работы является изучение процесса рацемизации мономера – молочной кислоты при различных условиях (при использовании растворителей).

Экспериментальная часть

В ходе исследования на поляриметре ATAGO POL-1/2 были измерены углы вращения плоскости поляризации образцов МК, полученных при кипячении 30 %-го раствора L-МК в течение 2-х часов с различными растворителями (гептаном, бензолом, толуолом, тетрахлорметаном).

В результате эксперимента определено, что при кипячении раствора МК с растворителями удельный угол вращения МК меняется с –4,66° на: +8,78° при использовании толуола; –0,74° при использовании гептана; –2,39° при использовании бензола; +1,87° при использовании тетрахлорметана. Ранее были получены данные по синтезу D,L-лактида из олигомеров, полученных поликонденсацией L-МК при использовании ароматических углеводородов и их хлор и бром производных [5].

Список литературы

1. *Вильданов Ф.Ш., Ф.Н. Латыпова, П.А. Красуцкий, Р.Р. Чанышев. Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования // Башкирский химический журнал, 2012.– Т.19.– №1.– С.135–139.*
2. *Власов С.В., Ольхов В.В. Биоразлагаемые полимерные материалы // Полимерные материалы, 2006.– №7.– С.23–26.*
3. *Илиел Э., Вайлен С., Дойл М. Основы органической стереохимии.– М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007.– 703с.*
4. *Потапов В.Н. Стереохимия.– М.: Химия, 1988.– 464с.*
5. *Глотова В.Н. Совершенствование технологии синтеза и очистки лактида. Дисс. ... канд. тех. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.–129с.*

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СОСТАВЕ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова
Научный руководитель – к.х.н, доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, filippva09@mail.ru

Особое место среди синтетических заменителей продуктов природного происхождения: растительных масел, канифоли занимают нефтеполимерные смолы (НПС), основной сырьевой базой которых служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств и прежде всего жидкие продукты пиролиза (ЖПП) углеводородов [1].

Объектом исследования в данной работе является дициклопентадиеновая фракция (ДЦПДФ) жидких продуктов пиролиза. Для полимеризации фракцию подвергали дистилляции с целью перевода дициклопентадиена (ДЦПД) в циклопентадиен (ЦПД). Полученной фракции было присвоено название циклопентадиеновой (ЦФ).

На основе циклопентадиеновой фракции с помощью каталитической системы: моноалкокситрихлорид титана и диэтилалюминий хлорид получена циклопентадиеновая нефтеполимерная смола ($НПС_{ЦФ}$). Наличие ЦПД во фракции обуславливает ее высокую реакционную способность и создает определенные трудности в процессе проведения олигомеризации, поэтому

Таблица 1. Свойства исходных и модифицированных НПС

Свойство	$НПС_{ЦФ}$	$ОНПС_{ЦФ1}$	$ОНПС_{ЦФ3}$	$ОНП_{ЦФ5}$	$ОНПС_{ЦФ7}$	$ОНПС_{ЦФ9}$
Гидроперок-сидное число, %	1,5	2,2	3,2	3,9	5,3	6,2
Кислотное число, мг КОН/1 г	3,1	15,0	23,8	40,5	53,5	69,4
Эпоксидное число, %	3,8	4,5	5,9	6,1	7,5	8,4
Бромное число, г Br_2/100 г	55,2	49,5	42,9	35,1	28,5	20,4

загрузку катализатора производят дозированием через равные интервалы времени. Этот прием позволяет достичь практически полной конверсии мономеров. Применение диэтилалюминийхлорида в качестве сокатализатора приводит к получению продукта с более высоким выходом, выход $НПС_{ЦФ}$ составил 41,5 %.

Для введения полярных групп в состав смолы проводили модификацию окислением $НПС_{ЦФ}$ в условиях межфазного катализа. При окислении 30 %-го раствора $НПС_{ЦФ}$ в толуоле концентрацию пероксида водорода варьировали от 0 до 9 % от массы НПС. В качестве катализатора использовали молибдат аммония, межфазный агент – тетрабутиламмоний иодистый.

Одним из направлений использования модифицированных НПС является разработка составов для получения стабильных водомасляных эмульсий (ВМЭ), широко используемых в технологии получения топлив, увеличения нефтеотдачи пластов и т.д. [2].

Целью данной работы является получение модифицированных НПС окислением и использование их в составе ВМЭ.

Исследование состава смол $НПС_{ЦФ}$ и окисленных $ОНПС_{ЦФ}$ разным количеством H_2O_2 ($ОНПС_{ЦФ1}$–$ОНПС_{ЦФ9}$) выполнено с помощью ИК-спектроскопии и титриметрических методов. Данные представлены в таблице 1.

Для стабилизации эмульсий используют различные компоненты. Так, НПС находят все более широкое применение в качестве стабилизаторов эмульсий ввиду их совместимости с дисперсной средой.

В данной работе для получения ВМЭ выбрано минеральное масло марки И-20, в качестве стабилизаторов ВМЭ использовали полученные $НПС_{ЦФ}$ и $ОНПС_{ЦФ}$. При соотношении вода/смола/масло – 70/0,5/29,5 (% масс.) все эмульсии, включающие исследованные смолы, являются однородными и стабильными в течение длительного времени.

Реологические характеристики ВМЭ снимали на приборе – вискозиметр Брукфильда и было установлено, что чем выше скорость сдвига, тем меньше динамическая вязкость полученных ВМЭ. Следовательно, эмульсии относятся к неньютоновским жидкостям и проявляют псевдопластический характер течения.

Исследование низкотемпературных показателей нефтепродуктов, т.е. зависимости вязкости ВМЭ от температуры замерзания, показало, что использование модифицированных НПС в составе ВМЭ понижает температуру замерзания эмульсий до более низких температур по сравнению с использованием исходной НПС.

Список литературы

1. *Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. // Известия Томского политехнического университета, 2006.– Т.309.– №3.– С.106–112.*
2. *Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. 2-го англ.изд. под ред. В.М. Школьникова.– СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.– 944с.*

СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА ИЗ СОЛИ ХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ

В.С. Фролов, А.Е. Лукьянов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akril_94@mail.ru

Огромный интерес исследователей в настоящее время сконцентрирован на разработке биоразлагаемых полимеров, особенностью которых является способность разрушаться под действием естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов.

Биоразлагаемые полимеры используют в качестве упаковочного и конструкционного материала, а также для изготовления одноразовой посуды [1]. В последнее время они также нашли применение в медицине, так как они способны резорбироваться в организме человека. В частности, полигликолиды, а также сополимеры лактида с гликолидом, используются в качестве заменителей костного трансплантата, как материал для хирургических сеток, нитей, мембран при регенерации костной ткани в стоматологии, оболочек для лекарственных препаратов пролонгированного действия [2–4].

Существует три основных направления создания биополимеров: производство биоразлагаемых полиэфиров на основе гидроксикарбоновых кислот; придание биоразлагаемости промышленным полимерам и производство пластических масс на основе воспроизводимых природных компонентов. Все эти технологии активно развиваются в США и Европе, Китае, Японии и Корее.

Однако в России на данный момент активно разрабатывается лишь первая: производство полимеров на основе полиэфиров гликолевой, молочной, масляной, валериановой, капроновой и других кислот. Объектом исследования в данной работе является гликолид.

Гликолид – это циклический сложный эфир гликолевой кислоты, который может быть получен двумя способами: из гликолевой кислоты [5] и хлорацетата натрия.

Цель данной работы – исследовать влияние температуры на выход гликолида в процессе его синтеза из хлорацетата натрия.

В данной работе гликолид синтезировали из соли хлорацетата натрия, предварительно высушенной в роторно-плёночном испарителе при температуре 130 °С, в течение 3 часов. Процесс пиролиза соли на стандартной установки для перегонки проводили под вакуумом (30–20 mbar). Температуру процесса варьировали в интервале от 260–300 °С. После образования пека в загрузочной колбе процесс деполимеризации прекращается, а полученный при этом гликолид-сырец подвергали очистке методом перекристаллизации из этанола.

Идентификацию гликолида проводили путем определения температуры плавления (Melting Point M-560) и ИК-спектроскопии. Согласно литературным данным, температура плавления гликолида составляет 82–85 °С [5, 6].

В таблице 1 представлены результаты синтеза и очистки гликолида.

Данные таблицы свидетельствуют, что повышать температуру реакции выше 290 °С не рекомендуется, так как соль хлорацетата натрия начинает разлагаться и осмоляться.

По результатам проделанной работы можно сделать вывод, что получать гликолид из соли хлорацетата натрия следует при температуре процесса 280–290 °С.

Таблица 1. Результаты синтеза гликолида

Показатель	Температура процесса, °С				
	260	270	280	290	300
Выход гликолида до очистки, %	16	17	18	22	16
Температура плавления до перекристаллизации, °С	67	64	70	68	64
Выход гликолида после перекристаллизации, %	4	5	5	8	3
Температура плавления после перекристаллизации, °С	82	83	84	84	81

Список литературы

1. *Bohner M. // Materials Today, 2010.– Vol.13.– №1–2.– P.24–30.*
2. *Wang Z., Li N., Li R., Li Y., Ruan L. // Progress in Natural Science: Materials International, 2014.– Vol.24.– P.423–432.*
3. *Neel E.A.A., Chrzanowski W., Salih V.M., Kim H.-W., Knowles J.C. // Journal of dentisty, 2014.– Vol.42.– P.915–928.*
4. *Caló E. // European Polymer Journal, 2015.– Vol.65.– P.252–267.*
5. *Бабкина О.В., Князев А.С., Алексеенко К.В., Новиков В.Т. // Вестник ТГУ, 2013.– №366.– С.194–196.*
6. *Лукьянов А.Е., Быков А.О. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, 2016.– С.553–554.*

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРОВАННЫХ СМОЛ

Л.Р. Хаялиева

Научный руководитель – к.х.н, доцент Л.И. Бондалетова

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

В настоящее время особое внимание уделяют проблемам переработки углеводородного сырья и вопросам его рационального использования. Синтез нефтеполимерных смол (НПС) является наиболее квалифицирнным использованием побочных продуктов переработки углеводородного сырья, а именно жидких продуктов пиролиза. Это в целом способствует углублению переработки нефтяного сырья [1].

В связи с ограниченностью применения НПС в качестве самостоятельного пленкообразующего возникает необходимость их функционализации, которая расширит области их использования и позволит улучшить физико-химические свойства. Модификация НПС может быть достигнута за счет введения функциональных групп в структуру НПС или введения различных добавок в её состав [2]. Модифицированные НПС, как правило, имею повышенную адгезию и эластичность. Актуальность работы определяет необходимость решения вопросов, связанных с получением новых модифицированных НПС.

Одним из перспективных продуктов, является фракция C_5, полученная при переработке углеводородного сырья и содержащая значительное количество непредельных углеводородов. Полимеризацией непредельных соединений указанной фракции под действием каталитической системы $TiCl_4$–$Al(C_2H_5)_2Cl$, получена нефтеполимерная смола ($НПС_{C5}$), которая является объектом исследования в данной работе.

Широко применяемым материалом для получения защитных покрытий является битум. Однако температурный диапазон битумных покрытий недостаточно широк, невысокая ударная прочность и повышенное влагопоглощение покрытий на его основе ограничивает области его применения. Одним из методов модификации битумов является добавление нефтеполимерных смол [3].

В данной работе исследованы свойства битумно-смоляных композиций различного состава на основе битума и модифицированных нитрованием нефтеполимерных смол на основе фракции C_5.

Модификацию осуществляли по стандартной методике [4] с использованием концентрированной азотной кислоты в количестве 30% от массы смолы. Процесс проводили в растворе хлороформа при температуре 70 °С в течение 3 часов. По окончании синтеза полученную реак-

Таблица 1. Водопоглощение битумно-смоляных композиций

Исследуемое вещество	$НПС_{C5}$	N-$НПС_{C5}$	Содержание N-$НПС_{C5}$ в композиции, %				
			1	3	7	10	15
Водопоглощение, %	2,0	3,7	5,8	3,5	2,3	1,9	0,9

ционную массу промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили полученную смолу (N-НПС$_{C5}$). Битумно-смоляные композиции получали смешением компонентов растворов в сольвенте при 20–25 °С температуре. Количество смолы в битумно-смоляной композиции варьируется от 0 до 15 % (1, 3, 7, 10, 15 %).

Покрытия наносили методом полива на предварительно подготовленные согласно ГОСТ 21631-76 металлические пластины. Края пластин с нанесенным покрытием, тщательно герметизировали с помощью парафина.

Исследование водопоглощения проводили по ГОСТ 21513-76, результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, показано, что введение полярных группы в структуру смолы снижает водопоглощение, но улучшает совместимость с битумом. Полученные битумно-смоляные композиции обладают низким водопоглощением, которое снижается при увеличении содержания смолы в композици.

Список литературы

1. *Лесняк В.П. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций // Сб. трудов «Химические проблемы создания новых материалов и технологий».– Минск.: Издательство БГУ, 2008.– С.204–245.*
2. *Бондалетов О.В. Получение модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья. Автореферат. кан. хим. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2011.– 22с.*
3. *Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие.– Омск.: СибАДИ, 2009.– 228с*
4. *Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений.– Самара.: Универс. групп, 2007.– С.54–55.*

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА. ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИУРЕТАН

В.Б. Шабаринов, В.М. Штекляйн

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Shvlad97@yandex.ru

Современная наука ежегодно разрабатывает новые материалы, основой которых становятся синтетические полимеры. Потребность в новых материалах, более прочных и твердых или же эластичных, выдерживающих высокое электрическое напряжение и резкие перепады температур, толкает ученых на различные эксперименты, связанные с синтезом полимеров.

Одним из новых материалов является термопластичный полиуретан (ТПУ) – полимер, обладающий уникальными техническими характеристиками. Изделия, для которых в процессе производства используют ТПУ, по своим свойствам превосходят аналогичные изделия из высококачественных резин [1].

На сегодняшний день решающую часть потребностей в термопластичных полиуретанах Россия удовлетворяет за счет импорта. Именно поэтому вопрос производства термопластичных полиуретанов в России стоит очень остро.

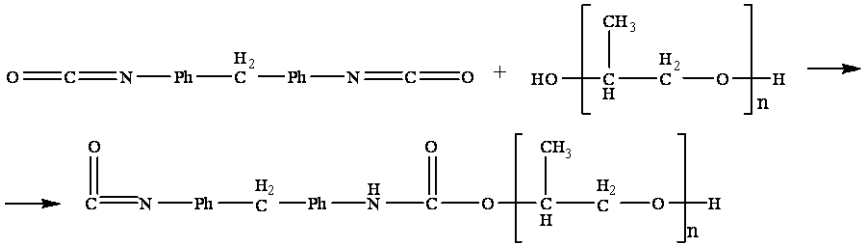


Схема 1.

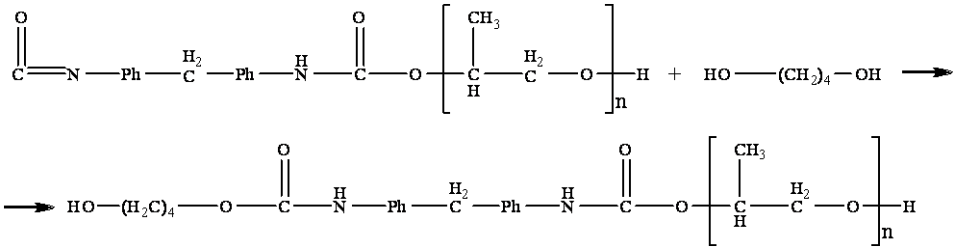


Схема 2.

Таблица 1. Образцы ТПУ с различным содержанием жестких сегментов

№	Молярное соотношение			Содержание жестких сегментов, масс.%	$T_{пл}$, °C
	Полиокси-пропилендиол	1,4-бутандиол	МДИ		
1	1	1,77	2,8	31	125
2	1	3,55	4,6	40	190
3	1	5,55	6,6	52	160
4	1	10,00	11,0	65	165

Целью данной работы является изучение свойств и характеристик термопластичного полиуретана и ознакомление с одним из методов его получения.

Термопластичный полиуретан обладает такими свойствами, как высокая износостойкость. Полимер также имеет превосходные демпфирующие, теплофизические и эластичные свойства, твердость.

Свойства ТПУ зависят от типа и относительного содержания диизоцианатов и полиолов, на которых они основаны.

При использовании метода «с образованием предполимера», т.е. мягкой части эластомера, эластичный сегмент получают по реакции полиола с диизоционатом.

Полученный предполимер, содержащий изоцианатные группы, реагирует с короткоцепным диолом, образуя структуру ТПУ: комбинация жестких и эластичных сегментов.

Влияние содержания жестких сегментов на термические характеристики материала представлено на таблице 1. Образцы этой серии были получены из компонентов с различным молярным соотношением полиоксипропилендиола, 1,4-бутандиола и МДИ (4,4’-дифенилметилендиизоцианат).

При увеличении содержания жестких сегментов полимеры обычно приобретают повышенную твердость, что сопровождается увеличением температуры плавления, так как плавление большинства кристаллов жестких сегментов смещается в сторону более высоких температур вследствие увеличения доли жестких сегментов. Таким образом, для получения материалов с повышенной твердостью необходимо повысить содержание 4,4’-дифенилметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола, что позволяет увеличить содержание жестких сегментов в термопластичном полиуретане до 60–70 масс.%. Дальнейшее увеличение содержания жестких сегментов значительно повышает хрупкость материала.

Список литературы

1. *Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты.– СПб.: ЦОП «Профессия», 2011.– 720с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКА ПОЛИЭТИЛЕНА

А.С. Шипулин
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shipulinartem@mail.ru

Значительная эффективность использования композиционных материалов во многих отраслях народного хозяйства способствует увеличению выпуска полимеров, стабилизаторов и других компонентов для производства полимерных композиций и прогресса их технологий.

Дозирование наполнителей и добавок при производстве готовой продукции требует высокой точности и стабильности в течение всего периода изготовления изделий. Важным фактором, вызывающим равномерность подачи «сложных» сыпучих материалов в основной полимер, является правильный выбор конструкции подающего узла. Часто при дозировании и особенно влажного материала происходит зависание порошка или сводообразование.

Зависание и сводообразование – нежелательные явления, которые приводят к нарушению процессов дозирования, транспортировки и прессования порошков.

Сыпучесть – это свойство порошка перемещаться в свободном потоке, где частицы не сцеплены друг с другом. При длительном хранении, особенно при повышенных температуре и давлении, возможна агрегация частиц, приводящая к комкованию и слеживанию порошкообразных материалов. Критериями оценки сыпучести порошков могут служить угол внутреннего трения, скорость высыпания порошка из бункера, угол ссыпания, угол обрушения, угол естественного откоса и др.

Материал, имеющий плохую сыпучесть, может прилипать к стенкам воронки, что нарушает ритм поступления и приводит к колебаниям массы и плотности. Сыпучесть порошков является комплексной характеристикой, определяемой целым рядом факторов: дисперсностью и формой частиц, влажностью масс, гранулометрическим составом, а также коэффициентами межчастичного и внешнего трения.

Целью работы является исследование зависимости угла естественного откоса промышленных порошкообразных материалов при свободной и уплотненной засыпке.

В качестве образцов использовался ПЭВД марки 153 и 158 и ирганокс 1010, применяемый в качестве стабилизатора полимерных композиций.

Угол оптимального ссыпания определялся с помощью цилиндрического стаканчика, в который через воронку засыпался испытуемый материал. При медленном поднимании стакана высыпавшийся материал распределялся на горизонтальной плоскости под углом естественного

Таблица 1. Угол естественного откоса порошков

Материал	Угол естественного откоса, град			
	свободная засыпка		уплотненная засыпка	
ПЭВД марки 153	35,5	–	39	Зависание
ПЭВД марки 158	37,5	–	35,3	Зависание
Ирганокс 1010	26	Зависание	36,8	Зависание

Таблица 2. Угол естественного откоса образцов, состоящих из гранул и порошка ПЭВД

Объемное соотношение компонентов Г : П, %	Угол естественного откоса, град			
	свободная засыпка		уплотненная засыпка	
0 : 100	38,5	–	47	Зависание
20 : 80	36	–	39,5	Зависание
40 : 60	38,5	–	32,5	Зависание
60 : 40	38	–	41,5	–
80 : 20	41	–	41	–
100 : 0	19	–	20	–

откоса, при этом отмечалось зависание порошка. Замерялись углы откоса при ссыпании в нескольких точках относительно горизонтальной поверхности (табл. 1).

Из полученных результатов видно, что зависание порошков наблюдается для всех уплотненных образцов. При свободной засыпке зависание происходит только для ирганокса 1010 очевидно из-за тонкодисперсной структуры порошка.

Дальнейшие исследования угла естественного откоса проводились на образцах ПЭВД, состоящих из порошка (П) и гранул (Г) в объемном соотношении Г : П = 0–100 : 100–0 (табл. 2).

Проанализировав результаты исследования, можно сделать вывод, что не все порошки обладают хорошей сыпучестью. Также, содержание гранул в порошке до 40 % в объеме способствует зависанию образца и влияет на его способность к ссыпанию.

СИНТЕЗ ПОЛИ-2-ЦИКЛОГЕКСЕН-2-ИЛ-1-АНИЛИНА

А.Н. Шишкина, А.Р. Шигапова, Ю.Н. Биглова
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Г. Мустафин

Башкирский государственный университет
4500074, Россия, г.Уфа, ул. Заки Валиди 32, bn.yulya@mail.ru

Наиболее изучаемым представителем электропроводящих органических материалов является полианилин (ПАНИ) за счет его многочисленных свойств и возможных областей применения. Основным недостатком этого полимера является плохая растворимость, которая затрудняет его применение на практике [1].

Для улучшения свойств исходного ПАНИ было получено его о-замещенное производное – поли-2-циклогексен-2-ил-1-анилин (рис. 1).

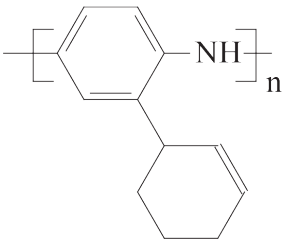


Рис. 1. *Поли-2-циклогексен-2-ил-1-анилин*

Окислительную полимеризацию 2-циклогексен-2-ил-1-анилина проводили в среде 0,2 н соляной кислоты с использованием в качестве окисляющего агента персульфат аммония. Для увеличения выхода полимера варьировали температуру реакции и соотношение мономер/окислитель. Установлено, что при комнатной температуре и соотношении мономер/окислитель 1 : 1,5 наблюдается наибольший выход полимера (70 %). Следует отметить, что данный полимер обладает лучшей растворимостью, чем ПАНИ [2], и растворяется в таких растворителях как: ДМФА, ДМСО, хлороформ, хлорбензол, этиловый спирт. Кроме того, наличие двойной связи в заместителе делает возможным дальнейшую модификацию полимера.

Список литературы

1. *Салихов Р.Б., Биглова Ю.Н., Юмагузин Ю.М., Салихов Т.Р., Мифтахов М.С., Мустафин А.Г. // Письма в Журнал технической физики, 2013.– Т.39.– №19.– С.25–31.*
2. *Cao Y. et al. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline // Polymer, 1989.– V.30.– №12.– P.2305–2311.*

СРАВНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛАКТИДА

А.Д. Шутова, А.О. Удовик, А.Л. Зиновьев
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т.Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ads26@tpu.ru

Производство полимеров является одной из крупнейших отраслей промышленности. За последние десятилетия наблюдается значительный интерес к биоразлагаемым полимерам, что отразилось в значительном увеличении продаваемых продуктов на основе биоразлагаемых полимерных материалов. Полимолочная кислота (ПМК, полилактид) является биоразлагаемым полимером и используется для изготовления экологической тары, упаковки и бытовых изделий, а также во многих отраслях промышленности [1, 2]. Этот полимер можно легко преобразовать в пленку, волокно, прядильную связь и продукты, выдуваемые из расплава на существующем технологическом оборудовании. Полимеры и сополимеры, полученные из молочной кислоты, также находят широкое применение в медицине для изготовления рассасываемого шовного материала, имплантатов, скаффолдов, матриксов и т.д. [3, 4].

ПМК может быть синтезирована с использованием прямой конденсации молочной кислоты (МК) или полимеризацией лактида с раскрытием кольца. Синтез лактида является важным этапом получения полилактида, так как от качества лактида зависят физико-химические свойства получаемого полимера.

Целью данной работы является исследование влияния различных кислот Льюиса на процесс деполимеризации олигомеров молочной кислоты до лактида.

Синтез лактида проводится в несколько стадий. Первой стадией синтеза лактида была поликонденсация молочной кислоты до олигомера МК, затем полученный олигомер деполимеризовали с целью получения лактида.

В работе использовали молочную кислоту 80% фирмы «Purac», В качестве катализаторов применяли следующие кислоты Льюиса: силикагель, оксид цинка, цеолит. Термическая деполимеризация олигомера молочной кислоты продолжалась 3 часа. Процесс осуществлялся на установке для вакуумной перегонки при разряжении 8–10 mbar, с использованием масляной бани при температуре 180–210 °C. Баня была установлена на магнитной мешалке с функцией нагрева AREX-6 Digital, перемешивание осуществлялось с помощью магнитного якоря. Синтез проводился в инертной атмосфере аргона. Контроль температур осуществлялся посредством термопары, опущенной в масляную баню. Для создания разряжения использовалась вакуумная станция «vacuubrand» модель «PC 3001 VARIOpro». Температуру плавления лактида-сырца измеряли в запаянном капилляре при нагреве в силиконовом масле и контроле температуры с помощью термопары погруженной в масло. Результаты измеренных температур плавления лактида-сырца представлены на рисунке 1.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что использование силикагеля при деполимеризации олигомера молочной кислоты лактид-сырец достигает наибольшей температуры плавления, т.е. продукт является наиболее чистым, что позволяет уменьшить потери при его очистке.

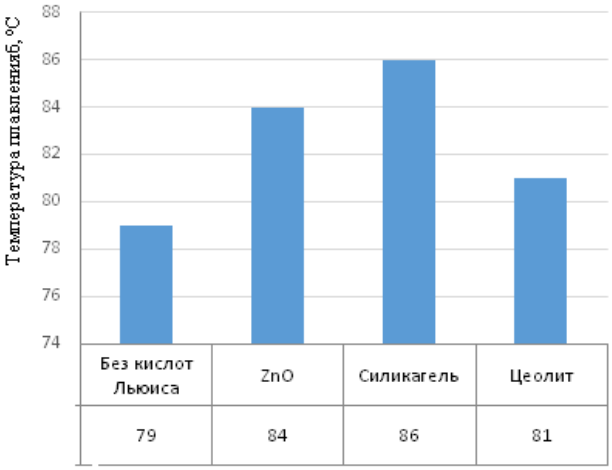


Рис. 1. *Температура плавления лактида-сырца полученного при использовании различных кислот Льюиса*

Список литературы

1. *Rafael Auras, Bruce Harte, Susan Selke. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. Macromol. Biosci., 2004.– P.4.– 835–864.*
2. *Yuanyuan Chen, Luke M. Geever, John A. Killion, John G. Lyons. Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016.– 55:10.– P.1057–1075.*
3. *P. Saini 1, M. Arora 1, M.N.V. RaviKumar. Poly(lactic acid) blends in biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016.– 107.– P.47–59.*
4. *Ratner B.D. et al. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.– Elsevier, 2004.*

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ $C_{5–9}$ И ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С МАСЛАМИ

В.А. Якимова, М.Ю. Филиппова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, verysya@sibmail.com

На сегодняшний день актуальна проблема дефицита углеводородного сырья, которое является исходным реагентом для получения многочисленных веществ и материалов. Однако, многие химические предприятия не находят эффективного применения отходам и утилизируют побочные продукты различными способами. Очевидно, что разработка новых веществ и материалов, основанная на использовании побочных продуктов, является значимой задачей, решение которой должно частично устранить проблему углеводородного сырья.

Основным способом переработки жидких продуктов пиролиза является полимеризация непредельных соединений с получением нефтеполимерных смол (НПС) [1]. Помимо множества достоинств смолы обладают некоторыми недостатками, которые ограничивают их использование: например, повышенная окисляемость кислородом воздуха, невысокие адгезионные и прочностные свойства. Поэтому для улучшения физико-механических характеристик нефтеполимерных смол необходимо осуществлять их модификацию. Наиболее доступным методом является окисление пероксидом водорода [2].

Одним из направлений использования нефтеполимерных смол является применение смол в составе стабильных водомасляных эмульсий (ВМЭ), необходимых в технологии получения топлив. Поэтому разработка высоковязких эмульсий с применением масел, включающих добавку – нефтеполимерную смолу, является актуальной задачей.

Целью работы является исследование характеристик водомасляных эмульсий, содержащих модифицированные нефтеполимерные смолы на основе фракции $C_{5–9}$.

Объектами исследования являются не-

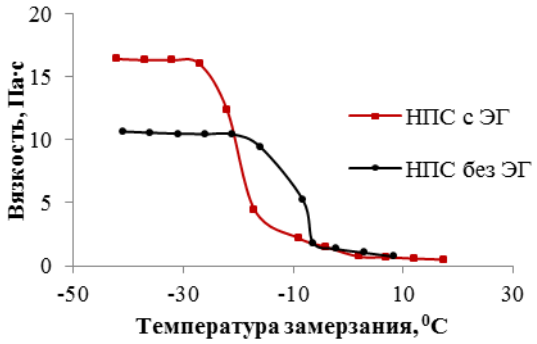


Рис. 1. *Зависимость вязкости от температуры замерзания ВМЭ*

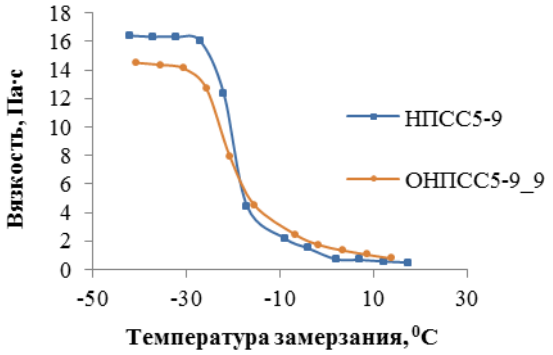


Рис. 2. *Изменение вязкости от температуры замерзания ВМЭ, содержащей исходную и окисленную смолу*

фтеполимерная смола на основе фракции $C_{5–9}$ ($НПС_{C5–9}$) и окисленные нефтеполимерные смолы ($ОНПС_{C5–9}$). Модификацию смол проводили пероксидом водорода в условиях межфазного катализа. Концентрацию пероксида водорода варьировали в интервале от 1 до 9% от массы НПС.

Оптимальное соотношение воды, смолы и масла в ВМЭ, при которых эмульсии не подвергались расслоению в течение определенного времени, составляет 70 : 1 : 29 (масс%), соответственно.

Исследование вязкости ВМЭ в зависимости от температуры замерзания выполняли с помощью прибора «Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН SX-850». Дополнительно в состав ВМЭ вводили добавку – этиленгликоль (ЭГ) – компонент для понижения температуры замерзания.

Вязкость эмульсии, не содержащей этиленгликоль, начинает возрастать уже при температуре 1,6 °С и при минус 20 °С вязкость достигает предельного значения, следовательно, эмульсия замерзает (рис. 1). Вязкость эмульсии, имеющей в составе этиленгликоль, начинает возрастать при температуре минус 2,2 °С и при минус 27 °С эмульсия замерзает, то есть этиленгликоль позволяет снижать температуру замерзания ВМЭ. Ранее установлено, что эмульсии, содержащие ЭГ без НПС, расслаиваются моментально. Сравнение температуры замерзания смол, полученных с использованием различных фракций, представлены на рисунке 2.

Таким образом, данное исследование доказывает, что использование модифицированных смол позволяет снизить температуру замерзания ВМЭ по сравнению с эмульсиями, включающими исходные смолы.

Список литературы

1. *Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.– М.: Химия, 1999.– 312с.*
2. *Bondaletov V.G., et al. // Petroleum and Coal, 2016.– Vol.58.– Iss.5.– P.578–584.*

Секция 9 Химия и химическая технология (для школьников)

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ НАШАТЫРНОГО СПИРТА

А.И. Бебек
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Однажды я была на приёме врача в поликлинике, и вдруг одному мальчику стало плохо, тогда медсестра поднесла на ватке какой-то раствор к носу мальчика, он пришел в чувство. Я сильно заинтересовалась, что же за вещество это было? Мне сказали, что использовали нашатырный спирт. Возникла проблема исследования: можно ли изучить свойства этого вещества в школьной лаборатории и дома? Нужен ли нашатырный спирт в домашней аптечке?

Объект исследования: нашатырный спирт. Предмет исследования: свойства и применение нашатырного спирта. Цель исследования: изучить свойства нашатырного спирта, узнать о его применении. Сделать вывод о необходимости его нахождения в домашней аптечке.

Гипотеза исследования: я предполагаю, что нашатырный спирт нужное и полезное вещество и должен быть в каждом доме.

Нашатырный спирт – это 10% водный раствор аммиака. Также раствор аммиака называется аммиачная вода или гидроксид аммония. Формула нашатырного спирта: NH_4OH или $NH_3 \cdot H_2O$. Физические свойства – бесцветная прозрачная жидкость со специфическим пронзительным резким запахом.

В теоретической части работы изучена история открытия и получения нашатырного спирта, свойства, применение в быту.

В экспериментальной части работы проведены опыты по изучению свойств и проверке эффективности применения нашатырного спирта в быту.

Вначале была изготовлена шаростержневая модель аммиака.

Затем изучены свойств нашатырного спирта: раствор имеет резкий запах, постепенно испаряется, если держать флакон открытым; нашатырный спирт при действии фенолфталеина дает малиновое окрашивание, значит, раствор имеет щелочную среду.

Из многочисленных применений нашатырного спирта, предлагаемых в сети интернет, я выбрала некоторые и проверила их эффективность на практике: стирка белья, удаление пятен пота и жира, удаление с одежды свежих чернильных пятен, удаление пятен от чая, соусов и фруктов; удаление жира с посуды; мытье зеркал и окон; чистка сантехники; чистка изделий из драгоценных металлов – серебра и золота; улучшение роста растений.

Далее провела опыты с нашатырным спиртом в школьной лаборатории: взаимодействие с медным купоросом; очистка медной монеты; дым из «пустоты».

Провела анкетирование обучающихся 7–8 классов с целью выяснения их знаний о свойствах и применении нашатырного спирта. Как показали результаты анкетирования, не все школьники знают о полезных свойствах нашатырного спирта.

Поставленная в начале исследования проблема была решена: в условиях школьной лаборатории были изучены свойства нашатырного спирта, выяснено его применение. Цель исследования достигнута.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Нашатырный спирт – это 10% водный раствор аммиака, гидроксид аммония. Часто употребляемое название «нашатырь» является неверным.

2. По физическим свойствам нашатырный спирт – бесцветная жидкость с резким запахом. Необходимо хранить в плотно закрытом флаконе.

3. В медицине используется при выведении человека из обморочного состояния и для наружного применения.

4. В быту можно использовать при стирке, при выведении пятен, для мытья стекол, чистке ювелирных изделий и др.

5. Применяется в сельском хозяйстве как азотное удобрение.

6. В лаборатории применяется как химический реактив.

Выдвинутая гипотеза о том, что нашатырный спирт нужное и полезное вещество, и должен быть в каждом доме, подтвердилась. Однако нельзя очень часто и много применять нашатырный спирт, так как это вещество при превышении ПДК может быть опасным для здоровья.

Актуальность темы: данная тема актуальна для меня и моих ровесников, так как не все знают полезные свойства и применение нашатырного спирта, что подтвердило анкетирование.

Список литературы

1. *Нашатырный спирт.– http://www.a-smirnov.ru/?p=2039.*
2. *Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия-9.– М.: Просвещение, 2017.– С.83–85.*

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КАК ОБЪЕКТ ПОЗНАНИЯ

Е.А. Безгинова
Научный руководитель – учитель химии и биологии Л.С. Мочалова
Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. С ними связаны процессы обмена веществ, протекающие в живом организме, гниение и брожение, фотосинтез. Окислительно-восстановительные процессы сопровождают круговороты веществ в природе. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов, электролизе и выплавке металлов. С их помощью получают щелочи, кислоты и другие ценные продукты. Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе преобразования энергии взаимодействующих химических веществ в электрическую энергию в гальванических и топливных элементах. Именно с их помощью ракеты и самолёты поднимаются в космос.

Актуальность: человечество давно пользовалось ОВР, вначале не понимая их сущности. Я, занимаясь дополнительно химией , тоже выполняю разные эксперименты, но получаю результаты, которые не ожидала и не могу объяснить. А так как по программе химии мы еще не изучали такие реакции , я решила изучить теорию вопроса и подтвердить ее экспериментально.

Объект изучения: окислительно-восстановительные реакции

Предмет изучения: типы окислительно-восстановительных реакций и условия их протекания.

Цель: изучение сущности ОВР, применения их в практической жизни человека.

Задачи:

1. Изучить теорию ОВР.
2. Провести эксперименты по выяснению условий протекания ОВР.
3. Осуществить некоторые ОВР, применяемые человеком в практической деятельности.

Методика проведения исследования ОВР

I. Реакции соединения, разложения и замещения – как реакции окислительно-восстановительные

Проведение опытов:

1) Горение фосфора, магния (реакции соединения);

2) Разложение дихромата аммония (реакция разложения);

3) Реакции замещения (железная кнопка+сульфат меди, медная монета+нитрат ртути).

Запись уравнений реакций с методом электронного баланса .

II. Выявление влияния среды на процесс протекания реакций окисления-восстановления

Проведение опытов:

1) Восстановление иона марганца $(MnO_4)^-$ в кислой, нейтральной и щелочной средах с помощью восстановителя сульфита натрия;

2) Переходы дихроматов в хроматы (H^+ – кислой среде и OH^- – щелочной среде);

3) Восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} с помщью йодида калия (KJ).

III. Опыты по химчистке от пятен с помощью ОВР

1) Очищение пятна ойда с помощью сульфита натрия;

2) Очищение пятен от чая , кофе с помощью пероксида водорода, лимонной кислоты, смеси глицерина с поваренной солью, смеси глицерина с нашатырным спиртом.

Выводы:

1. Мы изучили теорию окислительно-восстановительных реакций, узнали, что они бывают межмолекулярными, внутримолекулярными и диспропорционирования.
2. Научились находить коэффициенты в уравнении ОВР методом электронного баланса.
3. Провели эксперименты по выяснению роли среды в протекании ОВР.
4. Получили новые знания об использовании ОВР по выведению пятен на ткани.

Список литературы

1. *Алексинский В.Н. Занимательные опыты по химии: Книга для учителя.– М.: Просвещение, 1995.*
2. *Габриелян О.С. Химия, 8 класс, 6 учеб. для общеобразоват. учреждений.– М.: Дрофа, 2016.*
3. *Тыльдсепп А.А., Корк В.А. Мы изучаем химию: Книга для учащихся 7–8 кл. сред. шк.– М.: Просвещение, 1998.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОЧИЩЕНИЯ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ

О.А. Владимирова[1]
Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1],
к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР К.В. Дёрина[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oly.89521810054@yandex.ru

Большую часть информации мы получаем посредством зрительной системы, а значит качество жизни во многом зависит от здоровья наших глаз. Миллионы людей с нарушением зрения используют для его коррекции контактные линзы. Однако для того, чтобы они служили как можно дольше и не наносили вред глазам, их необходимо хранить в специальных растворах. Эти растворы должны выполнять две главные функции: очистку поверхности линз от грязи, пыли, белковых отложений и ее обеззараживание, и сохранение эластичности линзы во время хранения. На современном рынке представлено большое разнообразие растворов для линз, многие из которых являются многофункциональными.

Таблица 1. Плотность поверхностного натяжения исследуемых растворов для хранения линз

Исследуемый раствор	Δh_x	δ_{H_2O}	δ_x
Многофункциональные растворы			
CyClean	3	71,26	35,63
Elite	2,5	71,26	29,7
Иные растворы			
Физиологический р-р (NaCl)	3,7	71,26	76,07
Р-р на водно-солевой основе	2,9	71,26	59,62

Цель данной работы: исследование свойств очищающих растворов и их влияния на поверхность линз.

Очищающая способность растворов зависит от плотности их поверхностного натяжения. У растворов с высокой плотностью натяжения очищающая способность ниже, так как они хуже растекаются по поверхности линзы, а значит, хуже смывают загрязнения. Для определения поверхностного натяжения мы использовали метод Ребиндера (метод определения максимального давления в пузырьке) [1]. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, наименьшее поверхностное натяжение имеет многофункциональный раствор Elite. Растворы, которые часто рекомендуют использовать для хранения линз в случае отсутствия специальной жидкости (физиологический раствор, продающийся в аптеке, или самостоятельно приготовленный водно-солевой раствор), имеют значительно более высокие показатели, а значит худшую очищающую способность.

Кроме очищения, многофункциональные растворы должны уничтожать и предотвращать размножение микроорганизмов, которые могут попасть в глаза при ношении линз. Нами было проведено бактериологическое исследование некоторых растворов методом флуорисцентного анализа [2]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты исследования многофункциональных растворов на бактериальное загрязнение

Исследуемый раствор	КОЕ
DenIQ	$0{,}94 \cdot 10^6$
Elite	$0{,}6 \cdot 10^6$
ОПТИ-ФРИ	$0{,}63 \cdot 10^6$

Согласно полученным результатам, наибольшее количество бактерий содержится в многофункциональном растворе DenIQ. По мере использования растворов по назначению, число микроорганизмов в них должно увеличиваться.

В дальнейшем мы планируем провести бактериологическое исследование растворов после их многократного использования, а также проверить их способность убирать с поверхности линз белковые отложения.

Список литературы

1. *Определение поверхностного натяжения. Расчет молекулярных характеристик исследуемого ПАВ. Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия», для студентов ХТФ, ФТФ, ЭЛТИ, ИГНД / Сост. Е.В. Михеева, Л.С. Анисимова.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 24с.*
2. *Булычева Е.В. Определение общего содержания бактерий в природных водах методом флуориметрии [Электронный ресурс]: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.02 / Е.В. Булычева; Национальный исследовательский Томский политехнический университет.*

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ

И.А. Волгин[1]
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока[2]

[1]Муниципальное автономное образовательное учреждение СОШ №43
634063, Россия, г. Томск, ул. Новосибирская 38

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, volgina_t@mail.ru

Ртуть является одним из самых опасных загрязняющих веществ (имеет 1 класс опасности). Большая часть ртути и ее производных попадет в объекты окружающей среды в виде металла, малорастворимых комплексов или ионов в результате антропогенного воздействия. Отказываться от использования ртути нельзя, ведь она является хорошим катализатором для ряда процессов неорганического и органического синтеза, ее также используют при изготовлении некоторых медицинских препаратов. Однако необходимо четко соблюдать санитарные нормы и правила при производстве и применении ртути и жестко контролировать ее содержание в жидких, твердых и газообразных промышленных отходах.

Современные методы определения ртути весьма разнообразны. Наиболее распространенными являются – атомно-абсорбционный, полярографический, потенциометрический и другие методы. Но наиболее доступными считаются спектрофотометрические методы, которые, несмотря на простоту использования, имеют некоторые ограничения, особенно при анализе мутных растворов. Устранить такого рода недостатки можно используя метод твердофазной спектрофотометрии [1], в котором одновременно возможно сочетать несколько процедур: разделение, концентрирование и детектирование. При этом его можно использовать для анализа мутных и многокомпонентных растворов со следовыми количествами определяемых компонентов [2].

Настоящая работа связана с разработкой сенсора для определения Hg^{2+} на основе полиметилметакрилатной матрицы (ПММ) модифицированной 2-фенилгидразидом фенилазомуравьиной кислоты (ФГ).

Раствор ФГ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) в этаноле готовили разбавлением исходного раствора ($5 \cdot 10^{-3}$ М) бидистиллятом в день эксперимента. Стандартные растворы Hg^{2+} готовили в соответствии с ГОСТ 4520-78. Требуемое значение pH создавали с помощью HNO_3 и контролировали на pH-метре-милливольтметре pH-410.

ПММ представляет собой прозрачную пластину размером 6×7 мм, массой около 0,03–0,05 г. Иммобилизацию ФГ в матрицу проводили в течение 15 минут в статическом режиме. Анализ ртути осуществляли путем погружения ПММ с ФГ в исследуемую пробу. Матрицу выдерживали в течение 15 минут, высушивали с помощью фильтрованной бумаги и измеряли ее оптическую плотность в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм на спектрофотометре Evolution 201.

Модифицированная ПММ, имеющая изначально розовый цвет и $\lambda_{мак}$ равной 520 нм, после контакта с растворами, содержащими ионы Hg^{2+}, приобретает фиолетовую окраску. Это свидетельствует об образовании комплекса между ионами Hg^{2+} и ФГ. Изменение цвета сопровождается появлением нового максимума поглощения при длине волны 540 нм. Чем больше концентрация ртути в анализируемой пробе, тем интенсивнее окраска матрицы (табл. 1)

Апробацию предлагаемого способа анали-

Таблица 1. Значение оптическое плотности ПММ с ФГ, после контакта с раствором Hg^{2+} различной концентрации

Концентрация Hg^{2+}, мкг/дм^3	10	20	30	40
Оптическая плотность	0,27	0,42	0,7	1,2

Таблица 2. Результаты определения ртути Hg^{2+}

Объект анализа	Введено, мкг/дм^3	Найдено, мкг/дм^3
Вода питьевая	100	92±10
Вода водопроводная	100	102±8

за ртути проводили методом введено-найдено (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что ППМ модифицированная ФГ может быть использована для твердофазно-спектрофотометрического определения Hg^{2+} в воде и водных растворах на уровне предельно-допустимых концентраций. Это позволит определять ртуть в водных объектах, как в лабораторных, так и в полевых условиях при минимальных экономических затратах.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

Список литературы

1. *Костенко Е.Е., М.Й. Штокало. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов и в пищевых объектах // Журнал аналитической химии, 2004.– Т.59.– №12.– С.1276–1282.*
2. *Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Мокроусова Г.М. Чувствительный оптический элемент на ртуть // Журнал аналитической химии, 2007.– Т.62.– №9.– С.923–926.*

АНТРОПОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ВОДЫ МАЛЫХ РЕК МИКРОРАЙОНА ВЫШКА (г. ПЕРМЬ)

М.А. Губина

Научный руководитель – к.с.-х.н., учитель химии О.Н. Фрунзе

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Гимназия 7»
614056, Россия, г. Пермь, ул. Целинная 29б, Pusha-777@yandex.ru

Малые реки играют роль в поддержке экологического равновесия города Пермь. Они реагируют на изменения природной среды, оказывают воздействие на ландшафты. Под воздействием негативных естественных и антропогенных факторов происходит изменение состояния русла рек [Рычагов, 2006].

Происходит нарушение малой речной сети, снижение ландшафтного разнообразия и устойчивости природных комплексов. В итоге происходит ухудшение экологической обстановки микрорайона. Особую актуальность приобретает изучение химического состава воды как основы для сохранения и развития экосистемы флоры и фауны, ландшафта бассейна реки. Учет особенностей природных комплексов малых рек позволяет установить их экологическое состояние, тенденции развития, степень изменения под воздействием антропогенных и естественных факторов [Железняков, 1981, Коник и др., 2013]. Результаты полученных исследований могут быть использованы при оценке экологического состояния, совершенствовании системы природопользования микрорайона Вышка 2 города Перми.

Цель: исследование антропогенного влияния на состав воды рек (по оценке количества растворимых примесей реки Большая Язовая и Малая Язовая) при протекании их через микрорайон Вышка 2.

Задачи:

1) Изучить роль рек в формировании экосистемы микрорайона Вышка 2;

2) Отработать методику отбора проб и лабораторного количественного анализа воды (водопровод, питьевой фонтан – контроль, вода малых рек – опыт) в ПГСХА;

3) Исследовать содержание Cl^-, PO_4^{3-} и NO_3^-, минерализации, водородного показателя и жёсткости в пробах воды рек Б. и М. Язовая (осень 2016, осень 2017);

4) Определить антропогенное влияние на состояние воды рек Б. и М. Язовая на территории микрорайона Вышка 2 при сравнении проб воды до и после выхода реки с территории микрорайона.

По результатам изучения проб воды из природных источников и водопровода (Чусовской водозабор) разных степеней очистки, можно сделать вывод, что

1. Содержание хлоридов, фосфатов и нитратов в пробах воды рек при протекании через микрорайон не является постоянной величиной;

2. Наблюдалось превышение концентрации анионов в пробах воды реки Малая Язовая по сравнению с пробами воды Большой Язовой по хлоридам, фосфатам и нитратам;

3. Установлен показатель естественного фона солесодержания для рек микрорайона Вышка 2, который составляет 389,5 мг/л;

4. Показано увеличение общего солесодержания в воде реки Малая Язовая на 57,2% по сравнению с естественным солесодержанием (2016 год);

5. Обнаружено, что показатели проб водопровода соответствуют пробам воды реки Большая Язовая по общему солесодержанию, хлоридам, фосфатам (начальная точка), что показывает минимальное антропогенное влияние на состав воды этой реки;

6. Выявлено превышение pH в воде обеих рек в местах отбора проб вблизи трасс (ул. Соликамская) на 0,2 относительно норм для водоёмов (6,5–8,5).

Список литературы

1. *Двинских С.А., Китаев А.Б., Зуева Т.В. Экологическое состояние водных объектов в пределах урбанизированной территории города Перми // Гуманитарные и естественнонаучные факторы решения экологических проблем и устойчивого развития: материалы V междунар. науч.-практ. конференции Новомосковск, 2008.– С.48–54.*
2. *Коник О.А. Контроль качества воды, атмосферного воздуха и почвы [Электронный ресурс] / О.А. Коник, Т.В. Шахова; Сыкт. лесн. ин-т.– Сыктывкар: СЛИ, 2013.*
3. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши.– Ленинград: Гидрометеоиздат, 1977.– 270с.*
4. *Семянников В. Жилой район Вышка-2 // Перм. квартиры, дома и офисы. 2002 Семянников В.В. Микрорайоны города Перми.– Пермь: Пушка, 2008.– 409.– [2] с.: ил., С.218–221.*

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ ПЛАСТМАССЫ

И.А. Гутов
Научный руководитель – учитель химии Т.С. Попова

МКОУ «Поротниковская средняя общеобразовательная школа»
636213, Россия, Томская обл., Бакчарский р-он, с. Поротниково, ул. Воинов-Интернационалистов 7

Введение

В последнее время есть проблема утилизации отходов. Одним из способов решения этой проблемы может быть переработка полимерного вторсырья в жидкое топливо.

Теория

Различные полимеры используются в данном процессе в качестве сырья, а остальные горючие материалы, не являющиеся полимерами, используются в качестве топлива.

Переработка заключается в разложении полимерных молекул на составляющие их звенья. При разложении выделяются различные парообразные продукты, которые разделяются, например, фракционной башней, и те, у которых молекула более длинная, отправляются на повторное разложение.

Разложение полимерных отходов осуществляется с использованием перегонного куба, охлаждающей системы и фракционной башни. Это и составляет аппарат.

Данный аппарат устроен следующим образом:

В перегонном кубе идёт разложение, и образующиеся газы выходят через верхнее отверстие и по трубке поступают в холодильник для первичного охлаждения для того, чтобы во фракционной башне конденсация проходила легче. Ещё первичное охлаждение нужно для уменьшения давления в аппарате, что в противном случае может привести к прорыву труб и/или стенок и, возможно, взрыву. С холодильника охлаждённый пар поступает по трубе во фракционную башню. Через боковое отверстие перегонного куба по трубке поступают продукты с фракционной башни на повторное разложение.

Описание процессов, происходящих в перегонном кубе

Разложение углеводородов происходит следующим образом:

При нагревании полимерная цепь рушится в местах полимеризации, и образуются углеводороды, равные или кратные повторяющемуся участку цепи. При разложении могут образовываться углеводороды разной длины, и выход светлой фракции ограничен. Для увеличения выхода светлых фракций, фракции, содержащие более длинную молекулярную цепь, отправляются на вторичное разложение. Увеличение температуры тоже ведёт к большему выходу светлых фракций, но при чересчур высокой температуре образуются углеводороды с меньшим октановым числом, что понижает качество топлива. Добиться увеличения выхода нужных фракций также можно использованием ингибиторов.

Результаты

Основные характеристики мною собранного аппарата:

1. Объём перегонного куба – 1 литр.
2. Материал перегонного куба – алюминий.
3. Объём трубы холодильника – 2 литра.
4. Материал трубы холодильника – алюминий.
5. Площадь адсорбирующей поверхности фракционной башни – 25 дециметров^2.
6. Материал фракционной башни – алюминий.

За сутки работы данного аппарата мне удалось получить 40 миллилитров горючего – предположительно, бензина.

ПРИМЕНЕНИЕ РЯСКИ МАЛОЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕДИ

А.О. Довгенко[1], Д.С. Гаас[2]
Научный руководитель – педагог дополнительного образования Л.Р. Хаялиева[3], к.т.н., доцент В.В. Тихонов[4]

[1]Муниципальное автономное образовательное учреждение СОШ №36
634062, Россия, г. Томск, ул. Иркутский тракт 122/1

[2]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Петуховская СОШ»
634570, Россия, Томская область, Томский район, с. Петухово, ул. Рабочая 20

[3]Центр «Планирования карьеры»
634059, Россия, г. Томск, ул. Смирнова 28/1

[4]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liliya.khayalieva@mail.ru

Медь является одним из немногих металлов, широко освоенным человеком еще с древних времен, который используется для изготовления кабелей, проводов, труб, кровли, фасадов, водозапорной арматуры, различных сплавов, футеровки аппаратов, а также в качестве катализатора полимеризации ацетилена. Использование меди в различных отраслях промышленности неизбежно приводит к образованию стоков, где медь присутствует как в ионной форме, так и в виде сложных, трудно разрушаемых неорганических комплексов.

Медь и ее производные оказывают угнетающее действие на живые организмы, поэтому их предельно-допустимые концентрации (ПДК), например, в водах рыбохозяйственного значения, жестко регламентируются (ПДК, мг/л): Cu^{2+} – 0,001, $CuCl_2$ – 0,002, $CuSO_4$ – 0,004 [1]. Поэтому одной из насущных проблем в области защиты окружающей среды является разработка экономически эффективных и экологически безопасных методов очистки промышленных сточных вод от меди, которая помимо прочего является еще и ценным ресурсом.

Одним из перспективных способов очистка стоков – использование высшей водной растительности, которая способна аккумулировать различные загрязнители (биогенные элементы, тяжелые металлы, гербициды и др.), например – ряска малая [2]. Ряска – многолетнее небольшое свободноплавающее водное растение, принадлежащее к семейству «*Lemna*», представляет собой округлую или продолговатую листовидную пластину, от которой отходит корень. Произрастает в стоячих водоёмах практически во всех странах мира с умеренным климатом [3], харак-

теризуется высокой приспособляемостью к жизнедеятельности в воде с различной степенью загрязнения.

Целью данной работы являлось определение возможности использования ряски (*Lemna minor*), произрастающей на Васюганских болотах (расположенных большей частью на территории Томской области) для очистки воды от ионов меди.

Исследования проводились следующим образом: в три полимерных прозрачных лотка с крышкой наливали водопроводную воду, заселяли одинаковым количеством ряски, которая закрывала около 50% водной поверхности. Первый лоток – контрольный (содержал только ряску), второй и третий – помимо ряски, содержали сульфат меди с концентрацией 5 мг/л (в пересчете на Cu^{2+}), в третий лоток дополнительно внесли минеральные удобрения для подкормки ряски. Эксперименты проводились в течение двух месяцев. Лотки находились в отапливаемом помещение при постоянном освещение УФ-лампами. За ходом эксперимента следили, фиксируя внешние изменения растительного покрова и определяя содержание ионов меди в воде методом спектрофотометрии. В результате определили, что лучше всего растение чувствует себя в среде с азотсодержащими компонентами (3 лоток). В этом случае наблюдается прирост биомассы, с одновременным уменьшением количества ионов металла в воде. Во 2 лотке цвет растительного покрова изменился, отработанная ряска стала бледнее, местами побурела, но, несмотря на это корневая часть растения увеличилась в размерах и содержание Cu^{2+} в воде уменьшилось. В контрольном лотке ряска также постепенно теряла первоначальную окраску и к концу эксперимента по большей части стала желтой. Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования Lemna minor для очистки (или доочистки) сточных вод от ионов меди.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

Список литературы

1. *Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. №20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.*
2. *Арефьева А.А, Ольшанская Л.Н., Русских М.Л. // Вестник ХНАДУ, 2011.– №52.– С.64–68.*
3. *Валиев Р.Ш. Дисс. ... канд. биол. наук.– Саратов: Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., 2016.– 145с.*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ БИКОНЪЮГАТ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ИММУНОАНАЛИЗЕ

Е.В. Дудник

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

Понятие биоконъюгат

Наночастицы благородных металлов используются при создание различных биомаркировки и биовизуализации [1]. Первой причиной их использования являются уникальные физико-химические свойства наночастиц, то есть свойства самих наночастиц сильно отличаются от свойств объемного материала. Второй причиной их использования является широкое практическое применение наночастиц из-за того, что они обладают огромным потенциалом. Например, наночастицы серебра являются одним из

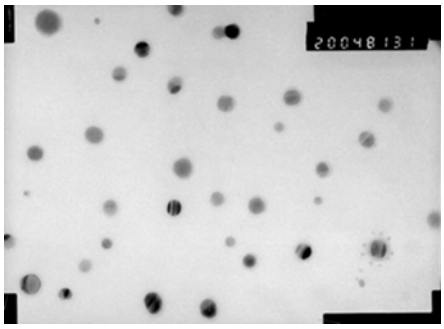


Рис. 1. *Просвечивающая электронная микроскопия биоконъюгат наночастиц серебра при увеличении в2•10⁵ раз*

самых уникальных неорганических материалов, если рассматривать с точки зрения медицины. Связанно это с высокими оптическими, электрическими и антибактериальными свойствами этих частиц.

С помощью, конъюгированной биомолекулы, содержащей наночастицы благородных металлов, могут быть обнаружены раковый клетки и различные виды опухолей [2]. Метких в таких молекулах, то есть сами благородные металлы, помогают в диагностировать патологические изменения, даже на ранних стадиях. Именно поэтому данная область исследования и создания Биоконьюгаты является наиважнейшей и перспективной областью.

Ход работы

Первым этапом работы был произведен синтез химического восстановления из $AgNO_3$. Универсальным синтезом для создания стабильного коллоидного серебра является боргидридный синтез [3]. Далее было произведено получение биконъюгат на основе наночастиц серебра, а также на основе модельного белка бычьего сывороточного альбумина (БСА). Следующим этапом были взяты уже полученные нами рание

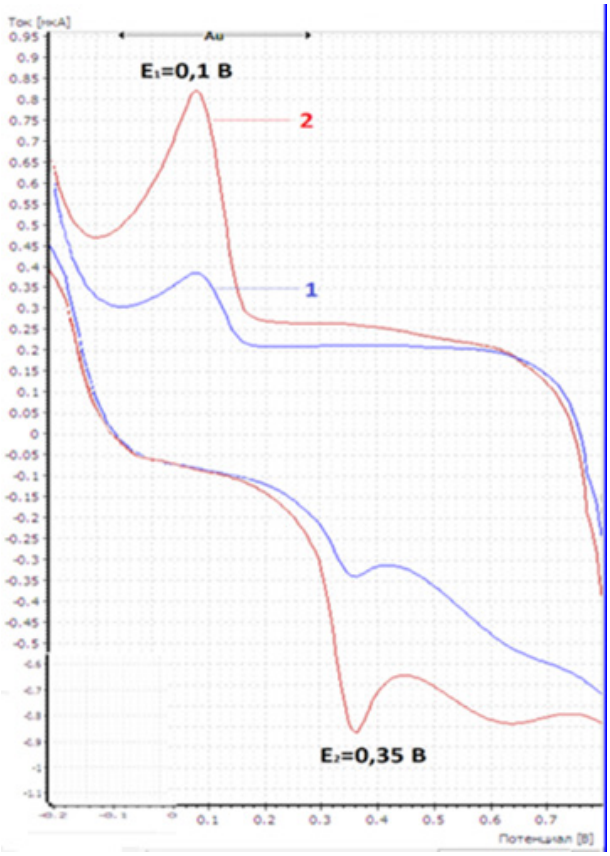


Рис. 2. *Циклическая вольтамперограмма восстановления-окисления НЧ серебра на золото-ансамблевом электроде*

W=100 мВ/с, Енак= минус 0,8 В, tэ=60 с; фон: ($1•10^{-2}$ моль/дм³ KCl+0,1 M HNO_3)

1 – НЧ Ag ($6,6•10^{-8}$ моль/дм³); 2 – НЧ Ag ($13,2•10^{-8}$ моль/дм³)

частицы (10 мг/мл) инкубированы с разными концентрациями белка. Потом синтезированные нами рание биоконъюгаты исследовали многочисленными методами анализа. Например, была проведена спектрофотомерия биоконъюгат на основе БСА, а так же электронной микроскопии (рис. 1). Помимо этого биоконъюгаты исследовали метода вольтамперометрии (рис. 2).

Список литературы

1. *Oberdorster G. Nanotoxicology:a emerging disciple evolingfro studies ofutrfineparticle / G. Oberdorster, E. Oberdorster, J. Oberdoter // Env.ealth perspective, 2005.– Vol.113.– P.823–839.*
2. *Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications / Gonçalo Doria, João Conde, Bruno Veigaset al. // Sensors, 2012.– Vol.12.– P.1657–1687.– Chemistry Reviews, 2005.– Vol.249.– P.1870–1901.*
3. *Begum N.A., Mondal S., Basu S., Laskara R.A., Mandal D. Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles using aqueous solutions of Black Tea leaf extracts // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009.– V.71.– P.113–118.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНАЛЬНЫХ КРЕМОВ

Э.Б. Дудченко[1]
Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1],
к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР Е.В. Булычева[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elina.d130301@gmail.com

Тональный крем – косметическое средство, которое является основой любого макияжа. Используя тональный крем, можно улучшить цвет кожи, сокрыть мелкие недостатки, а также защитить ее от смены температур, ветра и дождя [1].

Проведя анкетирование среди учениц 9–11 классов, мы выявили, что тональный крем используют 51% опрошенных. Но все ли используемые тональные средства являются качественными?

Цель нашей работы: исследование тональных кремов на соответствие стандарту.

По органолептическим и физико-химическим показателям продукция декоративной косметики на эмульсионной основе должна соответствовать требованиям и нормам, отраженным в ГОСТ 31697-2012 [2]. Для исследования были выбраны тональные средства разных марок и разной ценовой категории. В ходе работы мы проводили органолептические испытания, определяли кроющую способность и водородный показатель pH, используя методики, описанные в нормативной документации [2, 3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Полученные результаты говорят о том, что все исследуемые тональные средства не имеют отклонений от стандарта качества по приведенным характеристикам. Согласно нормам, показатель pH крема может варьировать от 5,0 до 8,5. Немного ниже нормы водородный показатель крема Essence, однако данное отклонение незначительно. По мнению косметологов, для того чтобы крем не раздражал кожу, он должен иметь эквидермальное значение pH, а данный показатель для поверхности кожи лица колеблется от 3 до 7 [1].

Продолжая работу, мы планируем исследовать коллоидную стабильность и термостабильность тональных средств, проведем микробиологическое исследование и, возможно, проверим наши образцы на содержание токсичных веществ.

Таблица 1. Результаты исследования тональных кремов на соответствие ГОСТ

Марка тонального средства/ характеритстики	Essence	Vivienne Sabo	Л'Этуаль	Clinique	Max Factor	Dior	Chanel	L'Oreal	Clarins
Внешний вид	Однородно окрашенная масса								
Цвет	Соответствует заявленному тону								
Запах	Свойственный запаху тонального средства								
Кроющая способность	Легко наносятся, покрытие однородно окрашенное								
pH	4,52	5,42	5,68	5,7	5,74	5,73	5,72	6,05	5,85

Список литературы

1. *Дрибноход Ю. Пособие по косметологии.– СПб.: ИГ «Весь», 2003.*
2. *Межгосударственный стандарт ГОСТ 31697-2012 Продукция декоративной косметики на эмульсионной основе. Общие технические условия.*
3. *ГОСТ 29188.0-91 Изделия парфюмерно-косметические. Правила приемки, отбор проб, методы органолептических испытаний.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ЯБЛОЧНОГО СОКА

В.С. Ивашкина, Д.Г. Артышук
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Булычева

Муниципальное автономное образовательное учреждение Гимназия №6 города Томска
634029, Россия, г. Томск, ул. Герцена 7, ivashkinaen@tpu.ru

О пользе яблочного сока для здоровья знают взрослые и дети. Это самый популярный, доступный и вкусный напиток, который богат витаминами, минералами и другими ценными соединениями.

По результатам опроса среди учеников 2 классов МАОУ Гимназия №6 г. Томская яблочный сок относится к наиболее популярным. Но для усиления внешней привлекательности продукта некоторые производители добавляют пищевые красители. Кроме того, запах покупному соку нередко придают ароматизаторы, которые наносят вред здоровью человека. Задачей исследования стало проверить, есть ли в образцах сока разных производителей красители и ароматизаторы, а также сохранились ли полезные вещества в процессе их изготовления.

Объект исследования – яблочный сок 7 наиболее популярных производителей и натуральный свежевыжатый сок.

Цель исследования – определить показатели качества восстановленного яблочного сока различных фирм и свежевыжатого, приготовленного в домашних условиях для выявления наилучшего образца.

Задачи исследования:

1. Выяснить, от чего зависит качество яблочного сока.
2. Сравнить цвет, вкус и запах 7 образцов самых популярных марок сока и натурального свежевыжатого.
3. Выявить наличие или отсутствие натуральных красителей, ароматизаторов, витамина С, соединений железа в образцах сока.

Методы исследования: изучение теоретического материала; проведение экспериментов в химической лаборатории Томского политехнического университета и в домашних условиях с использованием йода, соды и щелочи; наблюдение свойств объектов – образцов яблочного сока; обсуждение результатов и формулирование выводов.

Наличие натуральных красителей проверяли добавлением соды. Как показали опыты, во всех образцах сока присутствуют натуральные красители, об этом свидетельствует изменением окраски сока (сок потемнел).

Наличие ароматизаторов проверяли путем нанесения капли сока на палец и растирания ее между двумя пальцами. Как оказалось, в двух исследуемых образцах сока высока вероятность присутствия ароматизаторов. Для установления точного факта их содержания необходимо проводить дополнительные исследования.

Присутствие витамина С (аскорбиновой кислоты) проверяли путем добавления спиртового раствора йода. Известно, что аскорбиновая кислота обладает способностью обесцвечивать темно-бурый раствор йода. Было установлено, что синтетический витамин С содержится только в соке одной торговой марки из исследуемых, в остальных образцах соков он разрушился в процессе изготовления. Кроме того, витамин С в разных количествах присутствует в разных

Таблица 1. Органолептические показатели яблочного сока разных торговых марок

№	Наименование сока	Показатели			
		Наличие мякоти	Цвет (1–5)	Запах (1–5)	Вкус (1–10)
1	Гербер	–	5	3	4
2	Фруто-няня	+	5	5	9
3	Сады Придонья	–	4	2	9
4	Бабушкино лукошко	–	5	4	10
5	J7	–	4	4	6
6	Добрый	–	5	5	7
7	Моя семья	–	4	5	7
8	Свежевыжатый	+	5	5	7

сортах яблок, из которого был изготовлен сок в домашних условиях. В импортных яблоках витамина С не оказалось, либо он присутствует в очень маленьком количестве. В красных Краснодарских яблоках витамин С содержится.

Присутствие соединений железа определяется по химической реакции со щелочью (гидроксидом натрия или калия). Простые лабораторные опыты показали, что во всех образцах сока присутствуют ионы железа, т.к. после взаимодействия со щелочью выпал осадок, все образцы сока помутнели. Соединения железа прореагировали со щелочью, дав в результате осадок (гидроксид железа) цвета ржавчины.

Все образцы сока были протестированы по цвету, вкусу и запаху, а также на наличие мякоти (табл. 1).

В результате исследования удалось определить, что в упаковках содержится не натуральный сок, а восстановленный из концентрированного. Но результаты показали, что это не повлияло на качество сока. Все соки успешно прошли испытания, был выявлен лучший образец. Результаты лабораторных исследований совпали с детским голосованием в отношении сока, содержащего ароматизаторы и сока, лидирующего по органолептическим показателям.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА АНАЛЬГИНА

А.В. Истигечева[1]
Научные руководители – студенты ОХИ ИШПР М. Сабетова[2], К. Манзюк[2]

[1]Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение гимназия №24 имени М.В. Октябрьской 634003, Россия, г. Томск, ул. Белозерская 12/1

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ievne@mail.ru

Анальгин (метамизол натрия) – лекарственное средство, анальгетик и антипиретик из группы пиразолонов. Структурная формула представлена на рисунке 1.

Анализ лекарственного препарата состоял из нескольких этапов, для исследования были приобретены 3 упаковки препарата «Анальгин» разных производителей.

Первым этапом анализа было определение подлинности фармацевтического препарата с использованием метода спектрофотомерии и качественных реакций.

Для проведения спектрофотометрического анализа был приготовлен раствор анальгина с концентрацией 0,002%, приготовленный растворением навески препарата в 0,1 М растворе соляной кислоты. Спектр поглощения в области от 245 до 280 нм должен иметь максимум при 258 нм.

В качестве химических методов определения подлинности препарата были выбраны следующие способы, представленные в фармакопейной статье:

1. 0,05 г препарата растворяли в 1 мл пероксида водорода. Сначала раствор окрашивался в голубой цвет, который быстро исчез, после чего раствор приобрел красное окрашивание.

2. 0,1 г препарата смачивали 0,1 мл дистиллированной воды, прибавляли 5 мл этилового спирта 96% и 0,5 мл хлористоводородной кислоты с концентрацией 8,3%. После растворения препарата прибавляли 5 мл 0,1 М раствора йодата калия в результате чего раствор окрашивался в малиновый цвет; при дальнейшем прибавлении реактива окраска усиливалась и выделялся бурый осадок.

Далее, была определена прозрачность раствора препарата. Для этого 0,5 г анальгина растворяли в 5 мл прокипяченной и охлажденной воды. Полученный раствор должен быть прозрачным.

Последним этапом работы было количественное определение. Для выполнения этого анализа навеску препарата массой 0,15 г помещали в коническую колбу для титрования, добавляли 20 мл этилового спирта 96% и 5 мл

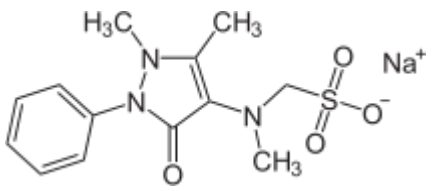


Рис. 1. *Структурная формула анальгина*

0,01 М раствора хлористоводородной кислоты. Титрование анализируемого объекта проводили 0,1 М раствором йода без использования индикатора, при перемешивании до появления устойчивой желтой окраски в течение 30 секунд.

Количественный расчет проводили исходя из того, что 1 мл 0,1 М раствора йода соответствует 16,67 мг $C_{13}H_{16}N_3NaO_4S$.

Проведенные исследования показали, что анализируемый препарат различных производителей соответствуют всем показателям качества, кроме прозрачности.

При приготовлении растворов было обнаружено, что они не являются прозрачными, как заявлено в фармакопейной статье. Это может быть связано с тем, что анализу подвергались не чистые субстанции действующего вещества, а готовые лекарственные препараты, в составе которых есть сопутствующие компоненты, не растворимые в воде, поэтому растворы прозрачными не оказались.

Проведенный количественный анализ показал, что содержание действующего вещества соответствует заявленному на упаковке препарата.

Список литературы

1. *ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ. Анальгин ФС 42- Взамен ст. ГФ XII, часть 1, ФС 42-0215-07.*

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНЕСЕННОГО ПРАЗЕОДИМА НА КАТАЛИЗАТОР (NH_4)ЦВМ

Я.Д. Костин

Научный руководитель – учитель химии Н.И. Комарова

Муниципальное общеобразовательное учреждение «Средняя общеобразовательная школа №60»
410035, Россия, г. Саратов, ул. Батавина 6а, komarova.ni@mail.ru

Современные тенденции развития общества, связанные с постоянным увеличением потребностей человечества в качественном моторном топливе, сжиженных углеводородных газов и ужесточением нормативных документов требует поиска новых, эффективных, дешевых и в тоже время экологически безопасных способов их получения и использования в промышленности. Одним из путей решения данной проблемы является создание новых каталитических систем для превращения углеводородного сырья. В связи с этим в данной работе проведено исследование количественного нанесения 0,8 масс.% празеодима на катализатор (NH_4)ЦВМ методом пропитки, с дальнейшим изучением остаточного раствора спектрофотометрическим методом анализа.

Исследование каталитической системы проводили по плану: в первую очередь провели расчет массы вещества необходимый для пропитки 35 см^3 носителя, затем приготовили маточный раствор, обработали носитель, через сутки удалили избыток раствора путем декантации. Для постепенного удаление влаги катализатор подвергли сушке при температуре 90 °С в течение 30 минут с дальнейшим повышением температуры до 165 °С и выдерживанием в течение 1 часа в сушильном шкафу. Далее провели прокаливание катализатора при температуре 600 °С в течение 2 часов.

Для определения массы соли необходимой для пропитки мы на аналитических весах, 2-го класса точности, взвесили 35 см^3 носителя (NH_4)ЦВМ с точностью до 4-го знака, масса равна 32,0165 г. Затем рассчитали массу празеодима необходимую для промотирования 0,8 масс.% металла на носитель, произвели пересчет на соль празеодима ($m(Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) = 0{,}7966$ г), а так же на реактив «празеодим азотнокислый

Таблица 1. Данные о концентрации и оптической плотности растворов

№ р-ра	С, г/л	А
1	12,11	1,804
2	6,05	0,917
3	3,025	0,464
4	1,512	0,227
5	0,75	0,107
6	0,378	0,041
до пр.	10,33	1,546
после пр.	6,77	1,013

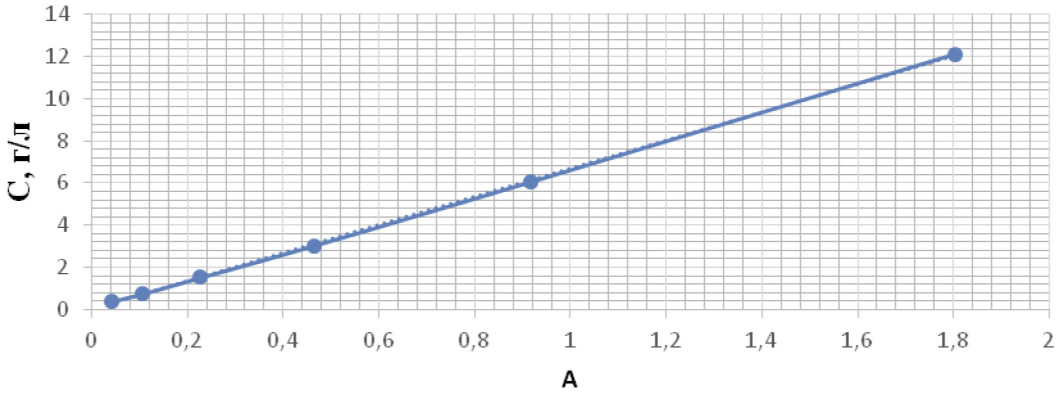


Рис. 1. *Графическая зависимость оптической плотности от концентрации празеодима в растворе*

6 водный. х.ч.» Так как в реактиве компонента $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ по данным на упаковке составляет 99,9 %, то масса реактива равна 0,7974 г.

Для приготовления «маточного» раствора, рассчитанную массу навески азотнокислого празеодима взвесили на аналитических весах, пересыпали через воронку в мерную колбу объемом 25 мл, долили дистиллированной воды до метки. Перемешивая содержимое колбы на водяной бане, растворяли реактив $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ концентрация празеодима 10 г/л. Для определения действительно осевшего празеодима на носитель мы воспользовались методом спектрофотометрического анализа путем построения градуировочного графика приготовленных заранее стандартных растворов путём последовательного разбавления (Таблица 1).

Построили линейную зависимость оптической плотности А от концентрации С для серии стандартных растворов и проведя измерения оптической плотности каждого раствора на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (Рисунок 1).

Измерив оптическую плотность остаточного раствора соли празеодима после декантации, по графику определили неизвестную концентрацию празеодима методом экстраполяции, тем самым определили массу оставшегося в растворе празеодима. Зная массу исходного и оставшегося празеодима, определили массу осевшего металла 0,09 г, что в пересчете на носитель составляет 0,74 масс. %

Список литературы

1. *Агабеков В.Е., Косяков В.К. Нефть и газ: технологии и продукты переработки.–Ростов н-Д: Феникс, 2014.– 458с.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ИОДА

Д.В. Костюкова
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

В прошлом году мы участвовали в конкурсе по химии, и в одном задании была очень интересная история о том, что кот помог открыть химический элемент – йод. Я заинтересовалась этой историей, решила побольше узнать об этом веществе. Возникла проблема исследования, что же такое йод и где он используется?

Объект исследования: вещество иод, спиртовый раствор иода.

Предмет исследования: свойства и применение иода и его спиртового раствора.

Цель исследования: изучить свойства иода, узнать о его применении. Сделать вывод о необходимости нахождения его в домашней аптечке.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что йод является полезным и необходимым веществом, спиртовый раствор иода должен быть в аптечке у каждой семьи.

Мы изучили литературу по теме исследования, выяснили, кто и когда открыл иод, где он содержится, где применяется.

В экспериментальной части работы мы проверили эффективность некоторых предлагаемых способов применения иода.

Но вначале был проведен интересный эксперимент по изучению физических свойств кристаллического иода. Пинцетом взяла несколько кристаллов иода, поместила в фарфоровую чашечку. Чашку нагрела на пламени спиртовки. Наблюдала удивительно красивые фиолетовые пары. Это явление перехода твердого вещества в газообразное называется сублимация.

Затем приготовила такой же раствор иода, который продается в аптеке. Для приготовления 50 г 5% раствора иода мне понадобилось 2,5 г иода и 47,5 г спирта. Сравнила купленный в аптеке и приготовленный мною раствор иода, внешне различий не выявлено. Предполагаю, что могу пользоваться своим раствором.

Иод является реактивом на крахмал, он показывает характерное синее окрашивание. Я немного разбавила водой свой спиртовой раствор иода. Пипеткой наносила капли на продукты питания: макаронные изделия, срезы фруктов и овощей. По интенсивности синего окрашивания отмечала содержание крахмала.

С помощью иода можно определить доброкачественность мёда. Взяла 3 образца мёда, растворила в небольших объемах воды. После этого капнула в приготовленные растворы по 3 капли йода. Цвет растворов не изменился, значит, все образцы меда неподдельные.

Провела опрос о свойствах и применении иода среди 25 учащихся 7–8 классов. 100% опрошенных ответили, что иод применяется в медицине, 28% часто им пользуются, 72% опрошенных не знают, где еще можно применять спиртовый раствор иода.

Поставленная в начале исследования проблема была решена: в условиях школьной лаборатории был изучен чистый иод и спиртовый раствор иода, выяснено его применение. Цель исследования достигнута. В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Чистый иод – это кристаллическое вещество темного цвета. Работать нужно с чистым иодом очень осторожно.
2. В быту и медицине чистый иод не применяется.
3. В быту «иодом» называют 5% спиртовой раствор иода. Его необходимо хранить в плотно закрытом флаконе, так как спирт легко испаряется.
4. В медицине спиртовый раствор иода используется для обработки кожи в районе повреждений как антисептик, но его применение в последнее время стало менее популярно. Им нельзя обрабатывать открытые раны, может быть ожог.
5. В лечебных целях используют для иодной сетки, при полосканиях, для борьбы с грибковыми заболеваниями ногтей.
6. Раствор иода в быту можно использовать для определения доброкачественности меда.
7. Для учебных целей раствор иода используют как реактив на крахмал.

Выдвинутая гипотеза о том, что спиртовой раствор иода очень нужное и полезное вещество, и должен быть в каждом доме, подтвердилась. Актуальность темы: данная тема актуальна для меня и моих ровесников, так как не все знают полезные свойства и применение иода, что подтвердило анкетирование.

Список литературы

1. *История. Википедия https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%BE%D0%B4.*
2. *Г.Е. Рудзитис и др, Химия 9.– М.: Просвещение, 2017.– С.43–45.*

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СТИРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

М.Ю. Краева[1], А.Е. Гурина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Петуховская СОШ»
634570, Россия, Томская область, Томский район, с. Петухово, ул. Рабочая 20

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, volgina_t@mail.ru

Любой стиральный порошок (СП) представляет собой смесь химических соединений органического и неорганического характера, поэтому чтобы изготовить хорошее моющее средство необходимо создать такую композицию, в которой будут оптимально сочетаться все лучшие свойства химических соединений.

Главными компонентами любых синтетических моющих средств являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) – химические соединения, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Помимо этого в порошках присутствуют другие компоненты, выполняющие определенные функции, например: отбеливающие вещества на основе кислорода (способствуют удалению пятен растительного происхождения), энзимы (биологически активные вещества, способствующие удалению органического загрязнения), фосфаты (устраняют жесткость воды), оптические отбеливатели (создают иллюзию белоснежности белья), ароматизирующие добавки (нейтрализуют неприятный запах), стабилизаторы пены (препятствуют образованию избыточной пены при стирке) и др.

Однако с точки зрения потребителя основным и важным свойством СП является его способность хорошо удалять белковые, масляные или смешанные загрязнения с очищаемой поверхности.

Поэтому цель данной работы заключалась в оценке качества наиболее популярных марок стиральных порошков (Миф, Пемос, Биолан, Лоск) с помощью различных физико-химических методов анализа.

Испытание образцов проводили по следующим критериям: пенообразующая способность (ГОСТ 22567.1–77), концентрация водородных ионов (ГОСТ 22567.5–93), массовая доля фосфорнокислых солей (ГОСТ 22567.7–87), массовая доля активного кислорода (ГОСТ Р50672–94), моющая способность (ГОСТ 22567.15–95).

Все исследуемые образцы порошков соответствуют определенным стандартам: Биолан – ГОСТ Р 52488-2005, Миф – ТУ 2381-046-00204300-95, Losk – ТУ 2381-001-04831040-94, Пемос – ТУ 2381-034-04643752-2004. Поэтому на первоначальном этапе они были проанализированы по составу (табл. 1), внешнему виду и показателям качества в соответствие с ГОСТами 25644–88, 22567.1–10–77, 22567.14–93 [1].

Визуально видно, что практически все порошки имеют неоднородный состав и посторонние включения в виде гранул различного цвета.

Качественные характеристики СП можно оценить по содержанию анионных и неионногенных поверхностно-активных веществ. Неионогенные ПАВ содержатся в порошках в малых количествах, хотя они благоприятно действую на кожу и абсолютно безопасны для окружающей среды, так как являются полностью биоразлагаемыми. В противоположность им анионные ПАВ, которые также входят в состав всех стиральных порошках, но содержаться в гораздо больших количествах. Особенно это касается порошка Losk, где концентрация ПАВ выше в 2 раза, в сравнение с другими образцами. Следует отметить, что данные ПАВ опасны для здоровья человека и поэтому чем меньше их содержание, тем более безопасной является рецептура порошка. Фосфаты присутствуют практически в каждом образце (за исключением порошка Пемос), их отрицательное воздействие заклю-

Таблица 1. Состав стиральных порошков

Показатель*	1	2	3	4	5	6	7	8
Биолан	5–15%	<5%	+	–	–	+	–	+
Миф	5–15%	<5%	+	+	+	+	+	+
Losk	15–30%	<5%	+	+	–	+	+	+
Пемос	5–15%	<5%	–	–	+	–	+	+

**Расшифровка показателей: 1 – анионные ПАВ, 2 – неиогенные ПАВ, 3 – фосфаты/фосфонаты, 4 – кислородосодержащие отбеливатели, 5 – поликарбоксилаты, 6 – оптические отбеливатели, 7 – энзимы, 8 – отдушка.*

чается в усиление способности ПАВ проникать через кожу, поэтому их содержание в порошках должно быть регламентировано. Порошки Миф и Пемос можно смело использовать для стирки в жесткой воде, так как они в своем составе содержат поликарбоксилаты, выполняющие роль смягчителя воды.

Список литературы

1. *Филоненко П.С. Определение качества современных стиральных порошков // Международный школьный научный вестник, 2017.– №3–3.– С.614–618.*

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке корпоративной благотворительной программы ПАО «СИБУР Холдинг» – «Формула хороших дел».

СЕКРЕТ ВЛАЖНЫХ САЛФЕТОК

Д.А. Кузнецова
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Все мы пользуемся влажными салфетками. В продаже имеется огромное разнообразие салфеток: для взрослых и детей, с запахами и без и т.д. Возникла проблема исследования: из чего они изготовлены, не вредят ли здоровью?

Цель исследования: изучить состав пропиток влажных салфеток, способы их изготовления, приготовить самостоятельно влажные салфетки.

Объект исследования: влажные салфетки.

Предмет исследования: состав и свойства влажных салфеток.

Гипотеза исследования: я предполагаю, что влажные салфетки готовятся на основе тонкой ткани путем пропитывания спиртом и эфирами в небольшой концентрации, что не опасно для здоровья. А также предполагаю, что в условиях школьной лаборатории могу сама приготовить влажные салфетки.

Одним из первых упоминаний, о чём-то, подобном влажным салфеткам, относится еще к Древней Руси. Воин, собираясь в поход, брал с собой кожаный мешок, в котором лежали лоскуты льняной ткани, пропитанные отваром чистотела. В долгом походе ими можно было протереть уставшее тело или, если было нужно, обработать рану. Прошли века, мы берём в руки салфетки, и становится понятно, что суть та же, только кожаный мешок и льняные лоскуты заменила нам маленькая и очень удобная упаковка.

Для проведения исследования были приобретены несколько образцов влажных салфеток. Изучен состав салфеток. В основном все готовятся из современных нетканых материалов вискоза-полиэстер.

Как оказалось после изучения состава, указанного на этикетках, составы лосьонов влажных салфеток существенно различаются в зависимости от их назначения. Часто включают крем или косметическое молочко, масла, пропитывают раствором из мылких и освежающих компонентов, добавляют экстракты растений. Некоторые химические вещества входят в состав практически любых влажных гигиенических и универсальных салфеток: пропиленгликоль, ПЭГ-40, ЭДТА, парфюмерная отдушка.

К сожалению, на некоторых образцах купленных салфеток обнаружить состав на русском языке не удалось.

В экспериментальной части работы проверили показатель pH салфеток, он оказался равным от 5,5 до 7, т.е. слабокислая и нейтральная среда. Также сравнили спиртосодержащие салфетки и не содержащие спирта.

Провели анкетирование учащихся школы с целью выяснения их отношения к влажным салфеткам. 60% школьников пользуются влажными салфетками, 20% предпочитают сухие салфетки или носовые платочки, 20% не отдают предпочтения ни тому, ни другому, все зависит от сло-

жившейся ситуации. Часть девушек приобретают влажные салфетки определенной фирмы. Многим не нравится запах салфеток. Несколько человек отметили, что влажные салфетки вызывают иногда аллергические реакции.

Затем был проведен эксперимент по самостоятельному изготовлению влажных салфеток. За основу были взяты разовые рулонные полотенца из нетканого материала. Бумажные полотенца при пропитке рвались. В основе пропитки взята вода, в которую добавляли несколько капель эфирных масел. Приготовленные салфетки герметично упаковывали и предлагали использовать одноклассникам. Большинство учащихся положительно отзывались об изготовленных салфетках.

Гипотеза исследования подтвердилась частично. В составе пропитки влажных салфеток много разных химических веществ. При частом использовании они могут негативно сказаться на здоровье, особенно если человек страдает каким-либо заболеванием.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Влажные салфетки являются необходимым гигиеническим и косметическим средством.
2. В составе влажных салфеток могут содержаться вещества, вызывающие аллергию, сухость кожи и др. Поэтому стоит внимательно относиться к выбору салфеток, особенно для детей.
3. Нельзя использовать просроченные влажные салфетки.
4. Необходимо соблюдать условия использования влажных салфеток: плотно закрывать пакет после каждого вскрытия.

Можно самостоятельно приготовить влажные салфетки, но не для длительного хранения, например, достаточно на один день. Так как в домашних условиях невозможно добиться полной стерильности и герметичности упаковки.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРАТА НАТРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

И.А. Лемеш

Научный руководитель – к.т.н., учитель химии Н.Т. Усова

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

В настоящее время в России проблемы водоснабжения населения качественной питьевой водой и очистки сточных вод являются актуальными. Для обеззараживания воды часто применяют реагенты-окислители – хлор, различные хлорсодержащие реагенты, озон, перманганат калия и ферраты щелочных металлов. Среди перечисленных веществ ферраты имеют значительные преимущества: ферраты щелочных металлом имеют один из самых высоких окислительных потенциалов (+2,2 В в кислой среде и +0,72 В в щелочной и нейтральной средах); при использовании ферратов не выделяется никаких ядовитых побочных продуктов; ферраты не приводят к коррозии водопровода.

Однако применение ферратов также связано с некоторыми трудностями – феррат натрия со временем разлагается с выделением кислорода, что делает процесс производства и хранения сухого феррата потенциально взрывоопасным и требует больших затрат энергии на производство, сушку и транспортировку феррата [1]. Соответственно использование ферратов, подобно озону можно осуществлять только на месте их получения.

Ферраты – это соли железной кислоты H_2FeO_4, получить которую в свободном виде в настоящее время не удалось. Характерный цвет ферратов – винно-красный. Наиболее часто использующимися являются ферраты щелочных металлов – феррат натрия Na_2FeO_4 и феррат калия K_2FeO_4. Однако малая растворимость феррата калия ограничивает его использование для обеззараживания воды.

В настоящее время феррат натрия чаще всего получают при помощи мембранного электролиза раствора гидроксида натрия (NaOH) с использованием железного анода:

$$Fe + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2FeO_4 + 3H_2$$

Целью работы было определение наибольшей концентрации феррата натрия, полученного электролизом раствора гидроксида натрия с использованием железного анода. Исходя из

анализа условий влияющих на концентрацию феррат-ионов в первую очередь было решено изменять концентрацию гидроксида натрия в растворе, а также силу тока, при которой идет электролиз. Получение феррата натрия проходило в течение 30 минут при силе тока 1–4 А с 8 М–16 М раствором гидроксида натрия в качестве электролита.

Для расчета концентрации феррат-ионов в растворе из прианодного пространства существует несколько методов. Физико-химические методы – УФ спектроскопия и потенциометрическое титрование. Химические методы – арсенитный, хромитный, газометрический и гравиметрический. В данной работе расчет проводился двумя методами – гравиметрическим и газометрическим.

Гравиметрический метод основан на точном измерении массы известного вещества и базируется на законе сохранения массы веществ. По реакции обмена

$$Na_2FeO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaFeO_4\downarrow + 2NaCl$$

получали нерастворимый феррат бария, который после фильтровали, промывали в спирте, сушили и взвешивали. По его массе рассчитывалась масса феррата натрия и его концентрация в растворе.

Газометрический метод использует разложение железнокислых солей разбавленными кислотами, например по реакции:

$$2Me_2FeO_4 + 5H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5H_2O + 2Me_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 1{,}5O_2$$

Далее по разности масс рассчитывалась масса феррата натрия, полученного при электролизе.

Наибольшую концентрацию феррат-ионов в растворе удалось получить при пропускании тока силой 1 А в течение 30 минут через 16 М NaOH. Она оказалась равна 0,04моль/л.

Список литературы

1. *Аракчеев Е.Н., Брунман В.Е., Брунман М.В., Волков А.Н., Дьяченко В.А., Кочетков А.В., Петкова А.П. Современная перспективная технология обеззараживания воды и стоков. // Гигиена и санитария.– №4.– С.25–31.*
2. *Брунман М.В. Разработка и использование автоматизированного технологического процесса и оборудования комплексного электролизного агрегата. Диссертация на соиск. к.т.н.– Санкт-Петербург 2017.*
3. *Митина О.А., Торетаев М.У., Юрченко И.В. Получение феррат-ионов (VI) для обработки воды и сточных вод. // Инновации в науке / Сб. ст. по материалам LI междунар. науч.-практ. конф.– Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2015.– №11(48).– Ч.I.– 204с.*

САХАР И САХАРОЗАМЕНИТЕЛИ

С.Е. Луговская, А.В. Стрижова[1]

Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1], к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР Е.В. Булычева[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, angell@sibmail.com

Пожалуй, каждый человек любит сладкое: кто-то просто добавляет сахар в чай или кофе, кто-то предпочитает сладкие кондитерские изделия. По статистике человек ежегодно употребляет около шестидесяти килограммов этого углевода. Известно, что сахар относится к высококалорийным продуктам, поэтому люди, столкнувшиеся с проблемой лишнего веса, стараются ограничить его употребление, заменив на подсластители и сахарозаменители, относительная сладость которых выше, а калорийность ниже, чем у сахарозы. Современный рынок пестрит этикетками продуктов питания «без сахара», которые рекомендованы не только людям, страдающим диабетом, но и тем, кто следит за фигурой и состоянием здоровья в целом. Источником сладости в таких изделиях служат фруктоза, ксилит, сорбит, сахаринат и цикламат натрия и другие заменители, которые часто просто обозначены маркировкой Е.

Посетив один из супермаркетов города и познакомившись с ассортиментом продуктов

Таблица 1. Результаты исследования на содержание аспартама

Исследуемый образец	Содержание аспартама
Напиток «Sprite»	985 мг / 100 см^3
Напиток «CocaCola Zero»	1162 мг / 100 см^3
Жевательная резинка «JuisyFruit»	9029,9 мг / 100 г
Жевательная резинка «Orbit»	10780,1 мг / 100 г

«без сахара», мы обратили внимание на то, что жевательные резинки известных марок и популярные среди подростков газированные напитки «Sprite» и «Coca Cola Zero» содержат в своем составе различные подсластители, в том числе аспартам (Е-951). Согласно литературным данным, этот синтетический сахарозаменитель в 200 раз слаще сахарозы.Противопоказанием к употреблению аспартама является только фенилкетонурия, однако, при регулярном его употреблении возможно появление аллергических реакций, ухудшение памяти и зрения [2]. Согласно СанПиН 2.3.2.1293-03, определяющим гигиенические регламенты применения подсластителей, в жевательной резинке без сахара допустимо максимальное содержание аспартама в количестве до 5,5 г/кг; в безалкогольных напитках на основе ароматизаторов, фруктовых соков без добавления сахара – в количестве до 600 мг/кг [3].

Целью нашей работы является количественное определение аспартама в безалкогольных напитках и жевательной резинке.

Приступая к исследованию, мы решили удостовериться в отсутствии сахарозы в исследуемых продуктах. Для этого использовали подкисленный раствор дихромата калия. С помощью данного метода мы обнаружили сахар в жевательной резинке «JuisyFruit» несмотря на то, чтона этикетке товара заявлено обратное.

Для определения содержания аспартама нами использовался спектрофотометрический метод, описанный в ГОСТ 30059-93[2]. Для построения градуировочного графика были определены оптические плотности рабочих растворов с разным объемом и концентрацией аспартама. Затем были определены оптические плотности растворов исследуемых образцов в сравнении с нулевой пробой. Концентрацию аспартама в разбавленных образцах определяли по оптическим плотностям образцов, интерполируемых по градуировочному графику.

Полученные в ходе исследования результаты представлены в таблице 1.

Полученные результаты говорят о том, что содержание аспартама в жевательных резинках без сахара превышает нормы СанПиН почти в 20 раз (в пересчете на 100 г продукта).

Список литературы

1. *ГОСТ 30059-93 Межгосударственный стандарт. Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия.*
2. *Никитин С.В. Продукты, которые мы выбираем (https://www.libfox.ru/163380-sergey-nikitin-produkty-kotorye-my-vybiraem.html).*
3. *СанПиН 2.3.2.1293-03 Гигиенические требования по применению пищевых добавок.*

ХИМИЧЕСКИЕ ОШИБКИ В ЛИТЕРАТУРЕ И КИНО

И.Е. Масловская
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

На уроке химии мы изучали тему «Фосфор», учитель зачитала отрывок из произведения «Собака Баскервилей» А.К. Дойла и предложила найти химическую ошибку. Это вызвало большое удивление, оказывается, в художественных произведениях авторы допускают химические ошибки. Возникла проблема исследования: какие еще есть в литературе и кино химические ошибки.

Цель исследования: найти в литературных

произведениях и художественных фильмах химические ошибки и разобраться в сути описанного явления.

Объект исследования: литературные произведения и художественные фильмы.

Предмет исследования: химические ошибки в текстах литературы и фрагментах кино.

Гипотеза: я предполагаю, что в литературных произведениях и кинофильмах содержится много химических ошибок, в условиях школьной лаборатории можно экспериментально доказать несостоятельность некоторых.

Задачи исследования:

1. Изучить некоторые художественные произведения и фрагменты кинофильмов на предмет химического содержания.

2. Проанализировать их с точки зрения верного описания химических процессов.

3. Найденные химические ошибки, и по возможности проверить экспериментально.

В результате исследования в некоторых художественных произведениях были обнаружены химические ошибки, на которые ранее, возможно и не обратила внимания.

Приведу примеры некоторых найденных ошибок.

Строки стихотворения Анны Ахматовой из сборника «Вечер»

…На рукомойнике моём
Позеленела медь.
Но так играет луч на нём,
Что весело глядеть…

Сама медь не может изменить цвет, она желто-красная, речь идет об образовавшимся соединении меди – основном карбонате меди. Был проведен эксперимент в лаборатории по получению из меди этого вещества зеленого цвета по схеме: $Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2CO_3$

Еще у А.Ахматовой в сборнике «Бег времени» такие строки:

…Ржавеет золото и истлевает сталь,
Крошится мрамор….

Золото, как всем известно, не подвергается коррозии. Для выразительности произведений автор применяла некоторые слова, не уточняя сути химических процессов.

В одном из телевизионных фильмов шла речь о том, что учитель химии получал в школьной лаборатории сероуглерод из серы и углерода. Мы выяснили, эта реакция в условиях школьной лаборатории невозможна.

Таким образом, в результате исследования выдвинутая гипотеза подтвердилась: в литературе и кинофильмах достаточно часто встречаются химические ошибки. Удалось разобраться в описанных химических явлениях, установить, в чем заключалась ошибка, экспериментально проверить некоторых описанные явления.

По работе можно сделать следующие выводы:

1. При чтении художественной литературы и просмотре кинофильмов стоит обращать внимание на используемые химические явления.

2. Можно проанализировать представленные химические явления на предмет неверного толкования, разобраться в сути процесса.

3. Не нужно подвергать авторов критике за неверное описание химических процессов, ведь это не учебник по химии, а художественное произведение.

Найденные ошибки можно собирать для уроков химии, где будет возможность в них разобраться, что сделает изучение химии ярче и привлекательней.

В дальнейшем планирую внимательнее изучать рекламу, наклейки на средствах бытовой химии, минеральной воды, где тоже встречаются химические ошибки. Это позволит развивать «химическую зоркость».

Список литературы

1. *Ахматова А.А. Лирика. Всемирная библиотека поэзии. Издательство «Феникс».– Ростов-на-Дону, 2000.– С.9.*

2. *Н.Л. Глинка. Общая химия.– М.: Интеграл Пресс, 24 издание, 1985.– С.431.– С.452.– С.553.– С.556.*

АНТИОКСИДАНТЫ В ЯБЛОЧНОМ СОКЕ

Н.Д. Михайлов, В.С. Ивашкина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

ОГБОУ «Томский физико-технический лицей»
634049, Россия, г. Томск, ул. Мичурина 8, lebedevajulja@mail.ru

Все живые организмы, и человек в том числе, в процессе метаболизма используют кислород. В результате метаболических процессов человек получает энергию из питательных веществ, т.е. из еды.

В процессе окисления в организме человека с участием кислорода происходят химические реакции, в процессе которых усваиваются белки, жиры, углеводы. Иногда в процессе окисления остаются несвязанными ни с какими другими молекулами свободные радикалы кислорода, которые стремятся вступить в реакцию с другими молекулами, нанося вред организму человека. Они «атакуют» клетки нашего организма, внедряясь не только в клеточные мембраны органов, но и в ДНК. Это, в свою очередь, может привести к серьезным заболеваниям. Именно действием свободных радикалов ученые и врачи считают такие заболевания, как онкологические, болезни сердца, снижение функций головного мозга, снижение иммунитета.

Такие ситуации многие ученые связывают с воздействием разных факторов: неблагоприятные условия окружающей среды, питание, употребление лекарств, алкоголя, курение, радиация и другие.

Антиоксиданты – это те вещества, которые способны регулировать окислительный процесс, подавляя появление и рост свободных радикалов.

Антиоксиданты играют жизненно важную роль для нашего здоровья. Они являются неотъемлемой частью многих продуктов питания и помогают нейтрализовать свободные радикалы в организме.

Цель исследования – определить суммарную антиоксидантную активность восстановленного яблочного сока различных фирм и свежевыжатого яблочного сока, приготовленного в домашних условиях, для выявления наилучшего образца.

Существуют две основные группы антиоксидантов: синтезированные и природные (натуральные). Синтезированные антиоксиданты добавляют в продукты, чтобы предотвратить их окисление. Натуральные антиоксиданты уже содержатся в продуктах питания. И те и другие могут защитить наше здоровье, но сила их влияния различна.

Согласно проведенному опросу среди учащихся пятых и шестых классов ТФТЛ, наиболее доступными и полезными продуктами, богатыми витаминами и минералами, в нашем регионе являются яблоки. И, как оказалось, яблоки и яблочный сок (за него проголосовало 27% опрошенных) очень любят дети (рис. 1).

Поэтому объектом исследования стал яблочный сок разных торговых марок и натуральный свежевыжатый сок.

Методы исследования: экспериментальные исследования проведены в лаборатории Отделения химической инженерии Томского политехнического университета с использованием

Рис. 1. *Результаты опроса «Самый вкусный и полезный продукт» по мнению учащихся, %: экспертами выступили учащиеся 5 и 6 классов ТФТЛ (86 чел.)*

Рис. 2. *Суммарная антиоксидантная активность яблочного сока разных марок*

универсального вольтамперометрического анализатора «ТА-2-анализатора», методом катодной вольтамперометрии, основанной на реакции электровосстановления кислорода. По степени уменьшения концентрации кислорода при добавлении того или иного сока судили об его суммарной антиоксидантной активности. Результаты представлены в виде гистограммы (рис. 2).

Результаты экспериментальных исследований показали, что у свежевыжатого сока, а также сока Фруто-няня суммарная антиоксидантная активность выше, чем у восстановленных соков разных других торговых марок. Меньшие значения показателя суммарной антиоксидантной активности характерны для нектаров.

ЭКСПРЕСС МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Я.А. Песенкова, Р.Р. Рахимов
Научный руководитель – ассистент Е.И. Булычёва

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4, KVNlover@yandex.ru

Не секрет, что подавляющее большинство продуктов, продающихся в магазинах, содержат консерванты, красители и усилители вкуса. Производители используют их для того, чтобы подарить продуктам жизнь длиной в несколько месяцев или даже лет. Но вот о том, как эти вещества действуют на организм человека, они предпочитают умалчивать.

Например, тартразин обладает высокой степенью аллергенности, при его неконтролируемом попадании в организм человека возникает сильная крапивница. Употребление тартразина детьми приводит к ухудшению мозговой деятельности, снижению внимательности на фоне гиперактивности. Тартразин производится путём переработки каменноугольного дёгтя, который является отходом при добыче каменного угля. Цель нашей работы заключается в разработке метода экспресс анализа и создании экспресс анализатора синтетических красителей, применить который можно в домашних условиях. Для исследования были выбраны синтетические красители: тартразин Е102, азорубин (кармуазин) Е 122, Понсо 4R Е124, Синий блестящий FCF Е133. Работа проводилась в два этапа. На первом этапе были проведены исследования на предмет количе-ственного содержания синтетических пищевых красителей – тартразина Е102, азорубина (кармуазина) Е122, Понсо 4R Е124, Синего блестящего FCF Е133 в кондитерских изделиях и газированных напитках, преобретённых в магазинах города Томска. Данные кра-сители были указаны производителями в составе взятых для иссле-дования продуктов. Исследования проводились на базе кафедры физической химии «Инженерной школы природных ресурсов» Томского Политехнического Университета. Для исследования ис-пользовался спектрофотометр Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis. Нами было подтверждено наличие синтетических красителей: тартразина Е102, азорубина (кармуазина) Е122, Понсо 4R Е124, Синего блестящего FCF Е133, указанных производителями в об-разцах продуктов. Количество указанных красителей не превышало допустимые максимальные уровни, но в образце «Драже цветной арахис» Маров «Радость летнего вкуса», изготовленного по ТУ 9122-066-79638538-2012, в конфетах синего цвета вместо за-явленного индигокармина Е132, был обнаружен краситель Синий Блестящий FCF Е133. А в образцах драже «Skittlts» фрукты, в конфетах красного и фиолетового цветов обнаружен не указанный на этикетке азорубин (кармуазин). Выходит, несмотря на регламентированное применение синтетических пищевых красителей в пищевой продукции, в ряде случаев имеет место их бесконтрольное использование. Поэтому необходимо регулярно контролировать содержание синтетических красителей в различных продуктах питания. Для разработки метода экспресс анализа нами рассматривались два варианта: спектрофотометрический и маркерный метод. На данный момент идея создания маркерного экспресс анализатора синтетических пищевых красителей является для нас приоритетной, т.к. это наиболее удобный и простой как в создании, так и в использовании инструмент идентификации СПК. Анализатор работает по

принципу лакмусовой бумаги. На основании исследований нами были установлены некоторые реагенты, позволяющие определить красители основных цветов (красного, синего, жёлтого) и их смесей: $FeCl_3$ для синих, $CuSO_4$ для желтых и красных.

Список литературы

1. *ГОСТ 32745-2014 «Добавки пищевые. Красители триарилметановые» ТУ.*
2. *ГОСТ Р 52481-2010 «Красители пищевые. Термины и определения».*
3. *ГОСТ Р 52671-2006 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели».*
4. *ГОСТ 32050-2013 «Продукты пищевые. Методы идентификации и определения массовой доли синтетических красителей в карамели».*
5. *СанПиН 2.3.2.1293-03 «Продовольственное сырьё и пищеые продукты. Гигиенические требования по применению пищевых добавок».*

ИЗУЧЕНИЕ ОЧИСТКИ СЕРЕБРА РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

А.А. Петрунина

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

У многих дома есть изделия из серебра: столовые приборы и украшения. Со временем приходится наблюдать, как изделия становятся более тусклыми и темнеют. Возникла проблема исследования: изучить способы очистки серебряных изделий.

Объект исследования: серебряные изделия. Предмет исследования: способы очистки серебра.

Цель: выяснить причины потемнения серебра, сравнить разные способы чистки серебра, сделать вывод об их эффективности.

Гипотеза исследования связана с предположением, что чистка серебра специальными химическими средствами, приобретенными в ювелирных магазинах, является более эффективной, чем домашние средства.

Серебро издавна используется для изготовлений столовых приборов и ювелирных украшений, так как является пластичным и ковким благородным металлом. Для повышения твердости серебра в него добавляют медь. Большой недостаток изделий из серебра это то, что со временем начинают темнеть. Это происходит от того, что серебро образует черный сульфид серебра при взаимодействии с сероводородом под воздействием кислорода. Соединения серы содержится в поте, в косметике, в воздухе. Кроме этого, на ювелирных украшениях скапливаются частицы косметических средств, пота и пыли.

В теоретической части работы изучены химические процессы, происходящие с серебром при окислении, изучены различные способы очистки серебра и их химическое обоснование.

Проведено анкетирование старшеклассников с целью выяснения наличия у них серебряных изделий и используемых ими способах очистки. По результатам анкетирования выяснилось, что 70% опрошенных имеют серебряные изделия, около 20% прекращают носить почерневшие украшения, только 20% чистят самостоятельно домашними средствами, 10% пользуются специальными чистящими средствами.

В экспериментальной части проведены опыты по очистке серебра разными способами, оценена их эффективность.

Выбранные для эксперимента способы очистки:

1. Очистка нашатырным спиртом.
2. Очистка алюминиевой (пищевой) фольгой в растворе пищевой соды.
3. Очистка серной кислотой.
4. Очистка солью.
5. Очистка зубной пастой.
6. Очистка лимонной кислотой.
7. Очистка уксусной кислотой.
8. Очистка кока-колой.
9. Очистка средством для мытья окон.

Для сравнения с домашними способами очистки, провели очистку серебра специальными салфетками и растворами, которые продаются в ювелирных магазинах.

Цель работы достигнута. Выяснены причины потемнения серебра, удалось найти способы очистки серебра и проверить их эффективность. Выдвинутая гипотеза о том, чистка серебра специальными средствами более эффективна, чем домашними, подтвердилась частично.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Потемнение со временем изделий из серебра обусловлено химическими реакциями взаимодействия металла с соединениями серы.

2. Существует много способов очистки серебряных изделий в быту. Наиболее эффективными является способ очистки серебра с помощью нашатырного спирта и алюминиевой фольги в содовом растворе.

3. Для очистки серебряных изделий лучше использовать специальные средства, они не портят поверхность изделия, быстро и полностью очищают.

4. Для предотвращения почернения серебряных изделий необходимо соблюдать правила носки и хранения украшений, не подвергать их воздействию агрессивной среды.

Список литературы

1. *Н.Л. Глинка. Общая химия.– М. : Интеграл Пресс, 24 издание, 1985.– С.371.– С.558–559.– С.661.*
2. *Чистка серебра: выбираем лучшие средства http://beautyhalf.ru/odna_stat.php?id=1404.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

П.В. Полянский[1]
Научные руководители – студенты ОХИ ИШПР С. Патласова[2], О. Красовская[2]

[1]Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение гимназия №24 имени М.В. Октябрьской 634003, Россия, г. Томск, ул. Белозерская 12/1

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ppv1147@mail.ru

Ацетилсалициловая кислота – органическое вещество с брутто-формулой $C_9H_8O_4$ (рис. 1). Является лекарственным средством, оказывающим обезболивающее, жаропонижающее, противовоспалительное действие.

Ацетилсалициловая кислота представляет собой бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок, без запаха или со слабым запахом. Легко растворима в спирте 96%, растворима в хлороформе, в растворах щелочей едких и углекислых, мало растворима в воде.

Первым этапом анализа было определение подлинности фармацевтического препарата с использованием метода спектрофотомерии и качественных реакций.

Для определения подлинности готовили 0,001% раствор препарата в 0,1М растворе H_2SO_4 и снимали спектр поглощения полученного раствора в диапазоне длин волн от 220 до 350 нм. Спектр поглощения должен иметь максимумы при 228 нм и 276 нм и минимум 257 нм.

В качестве химических методов определения подлинности препаратов были выбраны следующие способы, представленные в фармакопейной статье на ацетилсалициловую кислоту:

1. К 0,2 г субстанции прибавляют 0,5 мл серной кислоты концентрированной, перемешивают, прибавляют 0,1 мл воды; появляется запах уксусной кислоты. Прибавляют 0,1 мл формалина; появляется розовое окрашивание.

2. 0,5 г субстанции кипятят в течение 3 мин с 5 мл раствора натрия гидроксида, охлаждают, нейтрализуют серной кислотой разведенной 16%; образуется белый кристаллический осадок. К осадку прибавляют 0,1 мл раствора хлорида железа (III) при этом должно появляться фиолетовой окрашивание.

Далее, была определена прозрачность раствора препарата. Для этого 2 г препарата растворяли в 20 мл спирта 96%. Полученный раствор должен быть прозрачным.

Последним этапом работы было количе-

ственное определение. Для выполнения этого анализа навеску препарата массой 0,5 г растворяли в 10 мл спирта 96% и титровали 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

Количественный расчет проводили исходя из того, что 1 мл 0,1 М раствора NaOH соответствует 18,02 мг $C_9H_8O_4$.

Проведенные исследования показали, что анализируемые образцы лекарственных препаратов соответствуют всем показателям качества, кроме прозрачности.

При приготовлении растворов было обнаружено, что они не являются прозрачными, как заявлено в фармакопейной статье. Это может быть связано с тем, что анализу подвергались не чистые субстанции действующего вещества,

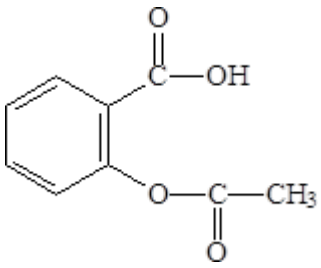


Рис. 1. *Структурная формула ацетилсалициловой кислоты*

а готовые лекарственные препараты, в составе которых есть сопутствующие компоненты, не растворимые в воде, поэтому растворы прозрачными не оказались.

Проведенный количественный анализ показал, что содержание действующего вещества соответствует заявленному на упаковке препарата.

Список литературы

1. *ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ, Ацетилсалициловая кислота ФС 42- Взамен ст. ГФ XII, часть 1, ФС 42-0220-07.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.А. Ренькас
Научные руководители – студент магистратуры НИ ТПУ А.А. Удалов,
студентка НИ ТГУ, кафедра ФЧЖ Е.В. Удалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение Гимназия №6 города Томска
634029, Россия, г. Томск, ул. Герцена 7

Витамины – залог крепкого здоровья, сильного иммунитета и высокого интеллекта. Они помогают справляться с различными заболеваниями [1].

Самым известным витамином на сегодняшний день является знаменитая аскорбинка – Витамин С (аскорбиновая кислота) [2].

Очень важно следить за тем, чтобы витамины всегда были в рационе питания детей, а особенно в период активного школьного обучения [3].

Объект исследования – овощи и фрукты, употребляемые в пищу.

Цель исследования – определить количество витамина С в овощах и фруктах, и сравнить его содержание в выбранных продуктах.

Методика исследования: после обзора теоретического материала, были изучено понятие титрования и выбран один из видов титриметрического исследования – методика йодометрического титрования [5]. Титрование – метод количественного анализа, при котором постепенно прибавляют реагент определенной концентрации к веществу с целью измерения содержания этого вещества. В данной работе для титрования в качестве окислителя используется аптечный раствор йода. В качестве индикатора используется водный раствор крахмала [5].

Техника определения основана на том, что аскорбиновая кислота легко окисляется йодом. К 25 мл исследуемого раствора добавляется 2–3 мл раствора крахмала. Далее по каплям добавляется раствор йода из пипетки. Как только йод окисляет всю аскорбиновую кислоту – следующая его капля реагирует с крахмалом и окрашивает раствор в синий цвет. Если синий цвет не исчезает в течении 10–15 секунд, то процесс окисления считается завершенным.

Таблица 1.

№	Название продукта	Кол-во капель йода, ушедших на окисление, шт	Кол-во аск. кислоты, мг/100мл (данные опыта)	Кол-во аск.кислоты, мг/100мл (лит. данные)
1.	Шиповник аптечный	80	100	650
2.	Шиповник домашний	40	50	470
3.	Апельсин	10	12	60
4.	Лимон	9	11	40
5.	Помидоры	8	10	25
6.	Яблоко	5	6	10
7.	Груша	5	6	5
8.	Огурец	3	4	10
9.	Облепиха (заморож)	38	47	200
10.	Капуста (квашен.)	15	18	45

При изучении теоретического материала, была подобрана расчетная методика определения количественного содержания аскорбиновой кислоты [5]. Используя эту методику, произвели расчеты содержания аскорбиновой кислоты в опытных образцах. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

После проведения исследования, было сделано сравнение результатов опыта и данных, представленных в литературе.

Выводы: Наибольшее содержание витамина С наблюдается в шиповнике, за ним следует облепиха. На окисление лимона пошло меньше капель йода, чем предполагалось. Это говорит о том, что содержание витамина С в данных лимонах снижено, что возможно связано с длительным хранением. В остальных продуктах содержание витамина С соответствует данным, указанным в литературе.

Таким образом, в свежих овощах, ягодах и фруктах витамина С содержится больше, чем в обработанных. В своем исследовании мы подтвердили вывод о том, что при длительном хранении и термической обработке витамин С частично разрушается.

Список литературы

1. *Матутис И.И. Витамины и антивитамины.– М: Советская Россия, 1975.– 13–28с.*
2. *Палладин А.В. Витамины. Сборник статей. Академия наук УССР, 1953.– 46–59с.*
3. *Питание школьника.– М: Госторгиздат, 1963.– 32с.– 70–71с.*
4. *Спектр А.А. Химия.– М: Издательство АСТ, 2017.– 44с.*
5. *Энциклопедический словарь юного химика.– М: Педагогика, 1982.– 57–59с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКРАНА СОТОВОГО ТЕЛЕФОНА НА БАКТЕРИАЛЬНУЮ ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ

А.В. Студенкова[1]

Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1], к.м.н., доцент М.В. Чубик[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, prongs315@gmail.com

В современном мире сложно найти человека, у которого не было бы мобильного телефона. Каждый из нас слышал о вреде электромагнитного излучения, исходящего от его экрана, и, пожалуй, никто не задумывался о том, сколько микроорганизмов находится на его поверхности. Как правило, единицы моют руки перед и после использования телефона, и никто не дезинфицирует его поверхность перед тем, как поднести к лицу во время телефонного разговора.

Таблица 1. Результаты культивирования микроорганизмов на питательных средах

№ пробы	Количество и виды колоний микроорганизмов на питательной среде		
	Агар ГРМ	Сабуро	Эндо
1	6 (тетракокки, стрептобациллы, палочки)	4 (дрожжи, подобные грибы)	0
2	0	1 (тетракокки)	0
3	2 (тетракокки)	50 (тетракокки)	0

Цель данной работы: проведение бактериологического исследования экрана мобильного телефона для выявления обитающих на его поверхности штаммов бактерий.

Бактериологическое исследование было проведено на базе лаборатории биотехнологии ТПУ и состояло из следующих этапов:

1. подготовка питательных сред;
2. снятие пробы (смыв) с экрана телефона;
3. выращивание и последующее описание колоний бактерий;
4. окраска мазков по методу Грама;
5. определение качественного состава колоний.

Для выращивания микроорганизмов использовались питательные среды ГРМ-Агар, Сабуро и Эндо. Выбор сред обусловлен их спектром применения: питательная среда ГРМ-Агар применяется для культивирования многих видов бактерий, среда Сабуро является селективной для грибов, а среда Эндо позволяет дифференцировать бактерии группы кишечной палочки [1].

Так как в настоящее время широко распространены различные противомикробные салфетки, содержащие антибактериальные компоненты, в ходе проводимого исследования мы решили провести проверку их эффективности при использовании для обработки экрана телефона.

Эксперимент проводился в трех повторностях: проба 1 взята с экрана телефона до его обработки антибактериальным средством, проба 2 взята сразу после обработки поверхности экрана антибактериальной салфеткой, проба 3 – спустя три часа после антибактериальной обработки.

Идентификацию выросших колоний проводили по внешнему виду: колонии разных микроорганизмов отличаются по своим размерам, форме, поверхности, окраске, прозрачности и т.д.

Результаты проведенного исследования представлены в таблице 1.

Полученные результаты говорят о том, что на поверхности экрана мобильного телефона отсутствует патогенная микрофлора. Обнаруженные колонии микроорганизмов встречаются на поверхности нашей кожи, и не относятся к группе болезнетворных. Тем не менее, в ходе исследования мы подтвердили сам факт того, что на экране телефона присутствует бактериальное загрязнение.

Кроме того, проведенный эксперимент позволил нам усомниться в эффективности антибактериальных салфеток, так как после их использования через некоторое время количество дрожжевых грибов на поверхности экрана значительно увеличилось. В дальнейшем мы планируем продолжить исследование в этом направлении.

Список литературы

1. *Шапиро Я.С. Микроорганизмы. Вирусы, бактерии, грибы.– СПб.: ЭЛБИ-СПб, 2003.– 328с.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ПИЩЕВОЙ СОДЫ

М.В. Суслова
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

У всех на кухне есть сода пищевая, мы привыкли к этому нужному в быту веществу. Каждый ребенок проводил дома опыт «Шипучка»: на соду льем уксус, наблюдаем бурное выделение газа. Возникла **проблема исследования**: можно ли изучить свойства соды и выяснить, где ее можно применять?

Объект исследования: сода пищевая.

Предмет исследования: свойства и применение соды пищевой.

Цель исследования: изучить свойства соды, узнать о ее применении. Провести эксперименты по необычному применению соды.

Гипотеза исследования: я предполагаю, что сода пищевая может применяться не только как привычное средство (в кулинарии и как чистящее средство), но и как вещество для многих необычных применений и интересных опытов.

Актуальность темы: данная тема актуальна для меня и моих ровесников, так как не все знают необычные применения соды пищевой.

В теоретической части работы изучила состав соды пищевой, способы получения, свойства и применение. В источниках сети интернет мы нашли неожиданно много применений соды пищевой, порой очень необычных.

В экспериментальной части работы сделала шаростержневую модель гидрокарбоната натрия, изучила физические свойства соды пищевой. Из многочисленных способов применения соды в быту, найденных в источниках интернет, я выбрала некоторые и проверила их эффективность. Так, провела эксперименты по устранению с помощью соды неприятных запахов; очистки духовки и холодильника; предотвращения скисания молока; тушение горящей бумаги; чистки ювелирных украшений; отбеливание зубов; маска для лица с содой.

Затем провела интересные и эффектные опыты с использованием соды: надувание воздушного шара; «полет ракеты»; приготовление «шипучки»; «вулкан»; «бомбочка»; превращения «газировка-сок-газировка».

Провела анкетирование обучающихся 7–8 классов с целью выяснения их знаний о свойствах и применении гидрокарбоната натрия. Как показало анкетирование, о пищевой соде и ее применении знания школьников ограничены.

Поставленная в начале исследования проблема была решена: в условиях школьной лаборатории были изучены свойства пищевой соды, выяснено ее применение.

Цель исследования достигнута.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Пищевая сода $NaHCO_3$ – гидрокарбонат натрия. Белый порошок с неограниченным сроком годности. Практически безопасное вещество, очень дешевое.
2. Применяется с глубокой древности по настоящее время.
3. Очень обширные области применения: в кулинарии, быту, в медицине.
4. Известны необычные применения гидрокарбоната натрия как средство личной гигиены.
5. В лаборатории применяется как химический реактив.
6. Гидрокарбонат натрия химически активное вещество, которое можно использовать для проведения эффектных опытов.

Выдвинутая гипотеза о том, что сода пищевая может применяться не только как привычное средство (в кулинарии и как чистящее средство), но и как вещество для многих необычных применений и интересных опытов, полностью подтвердилась. Для расширения знаний других людей об этом полезном веществе я выступила с выполненной работой перед одноклассниками и родителями на собрании.

Список литературы

1. *Занимательные опыты и эксперименты для детей http://deti86.ru/forum/index.php?topic=1554.0.*
2. *Химия на кухне: наши первые химические опыты http://www.alhimik.ru/teleclass/pract/prac010203.shtml.*
3. *Г.Е. Рудзитис и др, Химия 9.– М.: Просвещение, 2017.– С.127–128.*

ЧУДЕСНАЯ ВОДА

Ю.С. Федорова
Научный руководитель – учитель химии и биологии Л.С. Мочалова
Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

Вода – самое распространенное на Земле вещество. Живые организмы не могут существовать без воды. Изучение живых организмов показало, что вода входит в состав клеток и тканей любого животного и растения.

Актуальность работы: несмотря на то, что вода – известное всем вещество, вода хранит много тайн, которые будут изучаться еще долго многими учеными. Я тоже хочу познакомиться с водой поближе и узнать ее необычные свойства.

Объект изучения: вещество вода.

Предмет изучения: свойства воды.

Цель работы: изучение свойств воды, которые даруют нам жизнь.

Задачи:

1. Познакомиться с аномалиями воды.
2. Изучить некоторые физические свойства воды:
3. Провести сравнительное изучение физических свойств водопроводной и снеговой воды
4. Освоить некоторые способы очистки воды.
5. Изучить расход воды при чистке зубов

Методы изучения свойств воды:

1. Физические свойства: изучались цвет, запах, прозрачность, кислотность (pH) воды по общепринятым методикам (Лукашевич О.Д, Колбек М.В.) [3].

2. Явление поверхностного натяжения воды: эффект водомерок.

На поверхность воды в чашке Петри размещается лезвие бритвы вертикально и горизонтально.

3. Вода – растворитель: исследовалось поведение молекул воды с растворяемыми веществами (гидрофильные) и отталкивающими воду веществами (гидрофобными).

В две чашках Петри с водой помещались спички, затем в центр одной чашки помещался кусочек мыла, а в другой – кусочек сахара-рафинада. Наблюдалась ориентация спичек.

4. Осваивались способы очистки воды: отстаивание, фильтрование, с помощью активированного угля и с помощью делительной воронки.

Отстаивание. Производилось отстаивание грязной снеговой воды, регистрировалось время отстаивания.

Фильтрование. Производилось фильтрование грязной снеговой воды, регистрировалось время.

С помощью активированного угля (адсорбция). Растворили гуашь до непрозрачного цвета, измельчили 4 таблетки активированного угля, пересыпали его в раствор гуаши, взболтали и оставили стоять.

С помощью делительной воронки. В стакан с водой налили чайную ложку нефти , взболтали и перелили в делительную воронку. Разделяли смесь.

5. Моделирование жесткой воды и устранение жесткости.

В три колбы налили по 50 мл водопроводной воды. В две из них добавили по ½ чайной ложки хлорида кальция (магния), как солей, вызывающих жесткость. Во все колбы насыпали по ½ чайной ложки мыльной стружки, закрыли колбы пробками и начали активно встряхивать. Для эффекта устранения жесткости воды в третью колбу добавили концентрированный раствор карбоната натрия. Наблюдаемый признак: появление или отсутствие мыльной пены.

6. Регистрация расхода воды при чистке зубов (при открытом и закрытом кране).

Выводы:

1. С помощью литературных источников познакомились с аномалиями воды
2. Чистая снеговая вода по внешним признакам не отличается от водопроводной;
3. Снеговая вода с автодороги сильно загрязнена песком, глиной и другими примесями, возможно, химическими , применяемыми против гололеда.
4. Оценка способов очистки воды от примесей:

- Отстаивание: очень медленный процесс, не завершившийся за 4 часа;
- Фильтрование: эффективный способ разделения механических смесей, в течение нескольких минут, но засоряется фильтр.
- Способ адсорбции: присутствующие при-

меси выпадают в осадок, но процесс длится медленно.

- Делительная воронка. способ эффективен, но для малого количества вещества.

5. Водопроводная вода не является жесткой. Введение в воду солей кальция-магния делает воду жесткой (немылкой). Устранить эту жесткость можно путем добавления концентрированного раствора соды

6. Используя воду в стакане (при чистке зубов) вместо открытого крана, мы экономим расход воды в 6–24 раза

Список литературы

1. *Звездин А.Г. Парадоксы воды / Химия в школе, 2001.– 7.– С.19–23.*
2. *Золотова Н.А. Известная и неизвестная вода / Химия в школе, 2002.– 8.– С.85–87.*
3. *Лукашевич О.Д, Колбек М.В. Социально-экологические проекты: как организовать экологический марафон.– Томск, ТГАСУ, 2008.*
4. *Пацукова Л.В. Слушается дело об аномалиях воды. Химия в школе, 2002.– 8.– С.82–85.*

СИНТЕЗ 2–О–АЦЕТИЛГАЛАКТОЗИДА

Г.А. Фролов[1], С.С. Ефстифеева[1], М.О. Нагорная[2]
Научный руководитель – к.х.н. Е.В. Степанова

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
Академический лицей имени Г.А. Псахье
634049, Россия, г. Томск ул. Вавилова 8, 2002frolov@gmail.com

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

В природе содержится огромное количество биологически активных веществ. В их число входят фенолгликозиды – группа гликозидов, агликоном которых являются фенолы, а углеводный фрагмент представлен различными сахарами, такими как глюкоза, рамноза, манноза, галактоза и др [1]. Фенолгликозиды, являясь вторичными метаболитами растений, широко распространены в растительном мире, содержатся в различных частях растений семейства Ивовые (*Salicaceae*) и обладают обширным спектром биологической активности. Так, препараты, изготовленные на основе коры осины (*Populus tremula*) – давно зарекомендовало себя в народной медицине для лечения целой гаммы заболеваний [2].

Так же в растительных источниках широко распространены 2–О–ацетил гликозилпроизводные. Однако, выделение из природного сырья индивидуальных компонентов – трудоемкий процесс из-за миграции ацетильной группы. Поэтому весьма перспективным является поиск синтетического пути получения этих соединений.

На первой стадии мы получаем галактозный донор **2**. Данная стадия включает в себя ацетилирование галактозы **1** уксусным ангидридом до температуры кипения при постоянном перемешивании (схема 1). Следующей стадией является получение галактозида о-метоксифенола

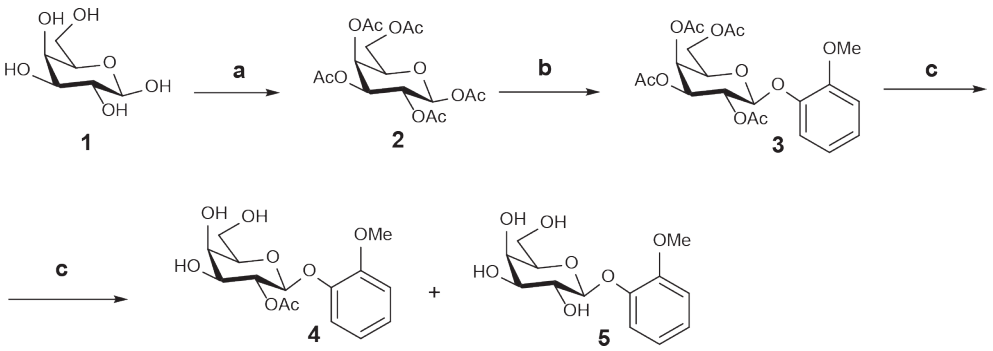


Схема 1. *Синтез 2'-О-ацетилгалактозида: a – Ac_2O; CH_3COONa, 140 °C; b – Et_3N, $BF_3 \cdot Et_2O$, CH_2Cl_2, n-метоксифенол; c – $HCl/EtOH/CHCl_3$ (1 : 1 : 3), 30 °C*

3 в атмосфере азота с использованием кислоты Льюиса.

Последняя стадия представляет собой кислотно-катализируемый алкоголиз в ходе которого образуется смесь продуктов, представляющей собой 2–О–ацетилгалактозид **4** и полностью деацетилированный продукт **5**. Для кислотно-катализируемого алкоголиза нами была использована система $CHCl_3$/EtOH/HCl [3].

Таким образом, нами впервые был получен 2–О–ацетилгалактозид, который является перспективным галактозил-акцептором.

Список литературы

1. *Tatsimo N.; Tamokou J.D.; Havyarimana L.; Csupor D. // BMC Research Notes, 2012.– 5.– 158.*
2. *Shimomura H.; Sashida Y.; Yoshinari K. // Phytochem, 1989.– 28.– 1499–1502.*
3. *Stepanova E.V.; Nagornaya M.O. Filimonov V.D. // Carbohydr. Res., 2018.– 458–459.– 60–66.*

ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЬНОГО ГРАВИЯ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Е.А. Фролова[1]

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.В. Фролова[2]

[1]Муниципальное автономное образовательное учреждение СОШ №32
634050, Россия, г. Томск, ул. Пирогова 2

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

Использование промышленных отходов в виде вторичного сырья – одно из важнейших направлений экономического развития страны. Ежегодно в России образуется около 30 тонн золошлаковых отходов (ЗШО). В связи с этим проблема интеграции техногенных материалов в производство является актуальной и приоритетной. Объектом исследования настоящей работы явилась зола уноса Северской ТЭЦ с размером частиц менее 0,5 мм и попутный продукт Норильского горно-металлургического комбината – техническая сера.

Приблизительно 90% серы является побочным продуктом нефтепереработки цветной металлургии. С экологической точки зрения соединения серы занимают одно из первых мест в мире по негативному воздействию на окружающую среду. Техническая сера устойчива к агрессивным средам и обладает высокой прочностью, а такие свойства, как водостойкость и гидрофобность, делают её идеальным материалом для использования в строительной промышленности [1, 2].

Золошлаковые отходы являются достаточно дешевым продуктом. Применение ЗОШ при изготовлении различного вида строительных материалов в существенной степени улучшает их физико-химические свойства. Кроме того, золошлаковые материалы по минералогическому и химическому составу практически идентичны минеральному природному сырью. Использование ЗШО в качестве основного сырья для производства наполнителей наиболее целесообразно, так как это способствует экономии природных минеральных ресурсов и решению экологической проблемы в стране.

Одним из перспективных направлений использования ЗШО и технической серы является производство безобжигового зольного гравия (БЗГ), который является искусственным заполнителем, получаемым в виде гранул. Анализ литературных данных показал, что БЗГ используют в строительных растворах и бетонах, как заменитель природных материалов, а также для сооружения дорожных насыпей.

Поэтому целью настоящей работы явилась разработка технологии получения БЗГ, используемого в качестве наполнителя при производстве легких и прочных конструкционных бетонов.

В качестве связующего использовали жидкое стекло, которое обладает модифицирующими свойствами по отношению к сере.

При использовании жидкого стекла в качестве модификатора вязкость серного расплава понижается в широком интервале температур, что указывает на образование короткоцепных радикалов и отсутствие полимеризации при

Таблица 1. Физико – механические характеристики зольного гравия

Насыпная плотность, кг/м^3	Истинная плотность, кг/м^3	Пустотность, %	Водопоглощение, %	Прочность на сдавливание в цилиндре, МПа
960	1520	39	6	5,8

более высоких температурах. Вследствие этого пропитывающая способность расплава повышается в более широком интервале температур.

Для приготовления сырьевой смеси использовали золу уноса и техническую серу в соотношении 60 : 40. Полученную смесь помещали на тарель гранулятора, скорость вращения тарели составляла 36 об/мин, угол наклона 45°. Увлажнение раствором жидкого стекла в момент грануляции осуществляли из пульверизатора для равномерного распределения жидкости по всему объему смеси, что способствует лучшему сцеплению компонентов.

Время окатывания гранул в тарельчатом грануляторе составило 14–18 минут, влажность гранул – 21%. Полученные гранулы размером 8–12 мм выдерживали при постоянной температуре 140 °С в течение 30 минут. Далее проводили определение физико-механических характеристик зольного гравия в соответствии с требованиями ГОСТ 9758 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ».

Таким образом, разработан состав зольного гравия на основе золы уноса и технической серы и установлены оптимальные параметры гранулирования. Полученный безобжиговый зольный гравий может быть использован в строительных растворах и бетонах.

Список литературы

1. *Safiuddin Md., Jumaat Mohd Zamin, Salam M.A., Islam M.S., Hashim R. // International Journal of the Physical Sciences, 2010.– Vol.5(13).– P.1952–1963.*
2. *Е.И. Путилин, В.С. Цветков Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог.– М.: ФГУП «Союздорнии», 2003.– 57с.*

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПИРИДИЛКАМФОРОСУЛЬФОНАТОВ В ЭТОКСИПИРИДИНЫ В СИСТЕМЕ K_2CO_3/CH_3CH_2OH

И.А. Хохуля

Научный руководитель – аспирант НОЦ имени Н.М. Кижнера А.Н. Санжиев

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
Академический лицей имени Г.А. Псахье
634049, Россия, г. Томск ул. Вавилова 8, Ikhokhulya@mail.ru

Алкоксипиридины являются важными полупродуктами тонкого органического синтеза, некоторые их представители могут использоваться в качестве эффективных реагентов в синтезе амидов и бензиловых эфиров карбоновых кислот [1–2].

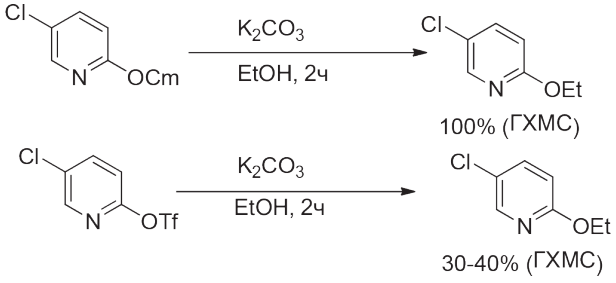


Схема 1.

В НОЦ имени Н.М. Кижнера были впервые получены пиридилкамфоросульфонаты, которые являются перспективными полупродуктами тонкого органического синтеза. При этом на примере 5-хлор-2-пиридилкамфоросульфоната обнаружено, что камфоросульфонатная груп-

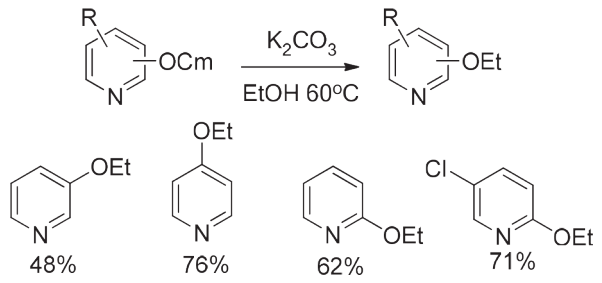


Схема 2.

па является лучшей уходящей группой, чем трифлатная и тозилатная группы в реакциях нуклеофильного замещения в пиридиновом кольце (схема 1).

На основе полученных данных мы решили разработать общий способ получения алкоксипиридинов и родственных соединений с аминопиридиновым скелетом (схема 2).

Таким образом, мы предлагаем эффективный метод синтеза алкоксипиридинов – важных полупродуктов тонкого органического синтеза.

Список литературы

1. *Tozawa T., Yamane Y., Mukaiyama T. // Chem. Lett., 2005.– 34.– 10.– P.1334–1335.*
2. *Tummatorn J., Albiniak P.A., Dudley G.B.J. // Org. Chem., 2007.– 72.– 8962–8964.*

СИНТЕЗ ПИРИДИЛКАМФОРОСУЛЬФОНАТОВ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИЮ ДИАЗОТИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАМФОРОСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Е.Э. Цехановская
Научный руководитель – аспирант НОЦ имени Н.М. Кижнера А.Н. Санжиев

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение
Академический лицей имени Г.А. Псахье
634049, Россия, г. Томск ул. Вавилова 8, Ikhokhulya@mail.ru

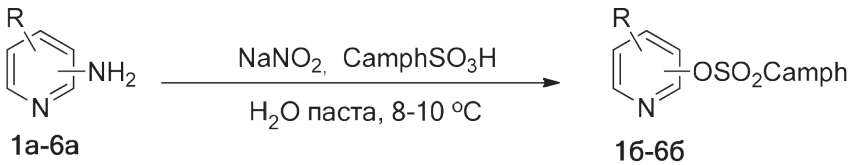
Сульфонатные группы, такие как трифторметансульфонатная (трифлатная), п-толуолсульфонатная (тозилатная), относительно легко могут быть заменены на другие функциональные группы [1, 2]. В НОЦ имени Н.М. Кижнера был разработан общий метод введение сульфонатных групп в пиридиновое кольцо через диазотирование-дезаминирование аминопиридинов в присутствии TfOH/p-TsOH [3, 4].

Целью данной работы было синтезировать неизвестные до настоящего времени пиридилкамфоросульфонаты.

На основе полученных результатов впервые из аминопиридинов (1а–6а) были синтезированы первые представители ранее не известных пиридилкамфоросульфонатов (1б–6б) (схема 1)

Структура полученных соединений (1б–6б) подтверждена современными физико-химическими методами.

Таким образом, мы предлагаем эффективный, экологически безопасный метод синтеза ранее неизвестных пиридилкамфоросульфонатов.



1а-6а 1б-6б

1а - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2а - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3а - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4а - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5а - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6а - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

1б - 3-PyOSO$_2$Camph (84%)
2б - 4-PyOSO$_2$Camph (62%)
3б - 2-PyOSO$_2$Camph (66%)
4б - 5-Cl-2-PyOSO$_2$Camph (50%)
5б - 5-NO$_2$-PyOSO$_2$Camph (48%)
6б - 6-Me-PyOSO$_2$Camph (63%)

Схема 1.

Список литературы

1. *Hammoud H., Schmitt M., Bihel F., Antheaume C., Bourguignon J.-J. // J. Org. Chem., 2012.– 77.– 1.– P.417–423.*
2. *Pschierer J., Plenio H. // Eur. J. Org. Chem., 2010.– 29.– P.2934–2937.*
3. *Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // Tetrahedron Letters, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.*
4. *Krasnokutskaya E.A., Kasanova A.Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // Terahedron Lett., 2014.– 55.– P.3771–3773.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Н.В. Черепов[1]

Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1], к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР Е.В. Булычева[2]

[1]Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gl1t@mail.ru

Легендарное озеро Байкал является гордостью и загадкой нашей страны. Это самое глубокое озеро, в котором сосредоточено порядка 20% мировых запасов пресной воды. В Байкале около 2600 видов водных обитателей, половина из которых – эндемики. Уникален и химический состав воды: в ней повышено содержание ионов кальция и кислорода. Все эти факторы послужили включению озера в список объектов всемирного наследия ЮНЕСКО. Однако в средствах массовой информации все чаще появляются сообщения о загрязнении озера, источниками которого являются не только туристы и водные суда, но и местные предприятия, такие как Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Иркутская ГЭС. Кроме того, еще одним источником загрязнения называют большой приток Байкала – реку Селенгу, с водами которой в озеро поступает множество загрязняющих веществ (в т.ч.нефтепродуктов).

Летом 2017 года, совершая путешествие по Забайкалью, нам удалось сделать забор воды в прибрежной зоне озера в районе реки Листвянки и острова Ольхон.

Целью работы является химический анализ проб воды на ионный состав и содержание загрязняющих веществ.

Отобранные пробы воды были исследованы нами по общим показателям (pH и жесткость), было определено содержание ионов кальция, хлорид-, сульфат- и гидрокарбонат-ионов, проведена проверка на содержание нефтепродуктов и общего числа бактерий.

Определение жесткости, содержания ионов кальция и гидрокарбонат-ионов проводилось с помощью титриметрического анализа. Опре-

Таблица 1. Результаты исследования байкальской воды

Показатели	Ольхон	Листвянка	Средний ионный состав воды о. Байкал по литературные данные [1]
Жёсткость (мг-экв/л)	1,26	0,97	1,039
pH	8,2	9,2	7,7–8,5
Содержание гидрокарбонатов (мг/л)	183	146,4	66,4–66,5
Содержание ионов кальция (мг/л)	25	19,4	15,2–16,4
Содержание сульфатов (мг/л)	менее 10	$10 \leq X \leq 100$	5,2–5,3
Содержание хлоридов (мг/л)	16,02	18,69	0,4–0,6
Общее содержание бактерий КОЕ/мл	$0,5 \cdot 10^6$	$1,07 \cdot 10^6$	–

деление сульфатов проводилось с применением качественной реакции с хлоридом бария, о количестве ионов судили по степени мутности получаемого раствора. Содержание бактерий и нефтепродуктов определяли с помощью флуориметрического анализа.

Результаты проведенного исследования представлены в таблице 1.

Полученные данные свидетельствуют о повышении минерализации воды в озере, причиной чего могут служить химические загрязнения. По результатам эксперимента можно сделать вывод о некоторой бактериологической загрязненности. В ходе проведения флуориметрического анализа проб воды нефтепродукты обнаружены не были.

Список литературы

1. *Байкаловедение: учеб. пособие / Н.С. Беркин, А.А. Макаров, О.Т. Русинек.– Иркутск: Изд-во Ирк. гос. ун-та, 2009.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н.А. Чернышева
Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района
634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

На уроке химии мы проводили опыт с веществом, которое есть дома в аптечке –перекись водорода. Мне захотелось изучить это вещество. Возникла **проблема исследования**: можно ли исследовать свойства и применение этого вещества в школьной лаборатории и дома? Обязательно ли пероксид водорода должен быть в домашней аптечке?

Объект исследования: пероксид водорода.

Предмет исследования: свойства и применение пероксида водорода.

Цель исследования: изучить свойства пероксида водорода, узнать о его применении. Сделать вывод о необходимости его нахождения в домашней аптечке.

Гипотеза исследования: я предполагаю, что пероксид водорода нужное и полезное вещество, и должен быть в каждом доме.

В теоретической части работы изучено получения пероксида водорода, его свойства и применение.

Экспериментальная часть состоит из нескольких этапов.

1. Изготовление шаростержневой модели пероксида водорода

Исходя из химической формулы H_2O_2, легко собрала шаростержневую модель пероксида водорода. Водород одновалентен, а кислород двухвалентен.

2. Изучение свойств пероксида водорода

Провела разложение пероксида водорода при действии катализатора оксида марганца (IV). Наблюдала очень бурное выделение газа кислорода. Доказательством того, что выделяется кислород, служит яркое горение тлеющей лучинки. Такой же опыт провела с перекисью водорода, которая несколько дней стояла в открытом стаканчике, наблюдалось слабое выделение газа.

3. Применение в медицине. Обработка раны.

4. Необычные применения пероксида водорода. Проверила эффективность некоторых советов по применению пероксида водорода: улучшение цвета ногтей; осветление волос; дезинфекция зубных щеток; очищение зеркал; удаление пятен на ткани; замачивание семян растений.

Провела анкетирование обучающихся 7–8 классов с целью выяснения их знаний о свойствах и применении пероксида водорода. Опрошено 25 учеников 7–8 классов. Как показало анкетирование, перекись водорода ими широко не используется, немногие знают о ее разностороннем применении.

Поставленная в начале исследования проблема была решена: в условиях школьной ла-

боратории были изучены свойства пероксида водорода, выяснено его применение. Цель исследования достигнута.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Перекись водорода – это 3 % водный раствор пероксида водорода H_2O_2.
2. По физическим свойствам это бесцветная жидкость без запаха. Необходимо хранить в плотно закрытом флаконе, т.к. постепенно разлагается.
3. В медицине широко используется как дезинфицирующее средство.
4. В быту можно использовать при стирке, при выведении пятен, для мытья стекол, для дезинфекции предметов быта, посуды, игрушек, чистки поверхностей и др.
5. Применяется в сельском хозяйстве для дезинфекции семян и улучшения роста корневой системы.
6. В лаборатории применяется как химический реактив.

Выдвинутая гипотеза о том, что перекись водорода нужное и полезное вещество, и должен быть в каждом доме, подтвердилась полностью. В небольшой концентрации раствор практически безвреден, без запаха.

Актуальность темы: данная тема актуальна для меня и моих ровесников, так как не все знают полезные свойства и применение пероксида водорода, что подтвердило анкетирование.

Список литературы

1. *50 способов применения перекиси водорода.– https://p-i-f.livejournal.com/7477800.html.*
2. *Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 8.– М.: Просвещение.– 2016.– С.73–74.*
3. *Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, Химия – 9.– М.: Просвещение, 2016.– С.62.*

ИССЛЕДОВАНИЕ АКВАРИУМНОЙ ВОДЫ

Д.М. Щербаков[1]

Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова[1], к.х.н., ассистент ОХИ ИШПР Е.В. Булычева[2]

[1]Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение «Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района 634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gadya_xrenova_2012@mail.ru

Известно, что для нормального роста и развития растений им требуются различные питательные элементы, поступающие в растения из почвы. Особенно велика потребность в азоте и фосфоре, которые участвуют в построении клеток и являются основой всех жизненных процессов. Именно поэтому их относят к биогенным макроэлементам.

Наш школьный кабинет биологии по праву называют «цветочным раем»: в нем находится большое количество комнатных растений, которые радуют глаз круглый год. Обратив внимание на то, что учитель биологии поливает эти растения водой из школьного аквариума, возникло предположение, что в этом и кроется секрет их интенсивного роста и развития.

Целью данной работы является изучение химического состава аквариумной воды. Для анализа была использована вода из аквариума с рыбами и черепахами. Анализ проводился с интервалом в 1,5 недели, начиная с полной замены воды в аквариуме. Определение содержания биогенных элементов азота и фосфора осуществлялось визуально-колориметрическим способом путем сравнения образцов воды с приготовленными шкалами цветности [1]. Согласно литературным данным, азот присутствует в воде в трех формах: аммонийной, нитритной и нитратной. Этот факт определил направление нашего исследования.

Кроме того, было проведено исследование воды по органолептическим и общим показателям (pH и общая жесткость). Так как для замены воды в аквариуме используется водопроводная вода, было решено проверить ее на содержание ионов хлора. Исследование проводилось с использованием метода титрования [2, 3].

Из литературы известно, что постоянными жителями аквариума являются бактерии, которые способствуют разложению остатков корма

Таблица 1. Результаты исследования воды из школьных аквариумов

Время отбора	Цвет	pH	Жесткость воды, мэкв/л	Содержание хлоридов, мг/л
Рыбий аквариум				
1,5 недели	желтый	10	14	106,8
3 недели	желтый	9,9	6,2	124,6
Черепаший аквариум				
1,5 недели	светло -желтый	9,3	8	89
3 недели	светло-желтый	9,6	6,4	89
Содержание нитратов, мг/л	Содержание нитритов, мг/л	Содержание аммонийного азота, мг/л	Содержание фосфатов, мг/л	Содержание бактерий, КОЕ
Рыбий аквариум				
126	0,02	2	0,04	$18{,}9 \cdot 10^6$
126	0,02	$<0{,}04$	0,04	$19 \cdot 10^6$
Черепаший аквариум				
16,3	0,07	$8<X<20$	0,02	$7{,}8 \cdot 10^6$
3,16	0,2	>20 мг	0,02	$11 \cdot 10^6$

и переработке продуктов жизнедеятельности водных организмов. В связи с этим было проведено флуориметрическое исследование аквариумной воды на общее количество бактерий.

Все исследования проводились на базе лаборатории физической и аналитической химии ИШПР НИ ТПУ. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Повышенное содержание в воде соединений азота говорит о естественной эвтофикации аквариумной воды, в связи с чем она может использоваться для полива комнатных растений без дополнительного внесения в почву питательных веществ.

Список литературы

1. *Ерж Б.В., Головач Г.И., Андрейкина Н.И. Гидрохимия: методические указания к выполнения лабораторных работ.– Керчь, 2009.– 67с.*
2. *Карабаева Ж.Р., Кутманова К.Б., Постнова Е.А.,. Прохоренко В.А. Полевая экошкола: пособие по измерению качества воды в полевых и лабораторных условиях.– Б., 2013.– 196с.*
3. *Титриметрические методы анализа: учебно-методическое пособие / авт.-сост. Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина; Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во ТПУ, 2011.– 96с.*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдельбаки А.С. 169
Абдралиева Г.Е. 506
Абдуллина Г.М. 170
Абрамов А.О. 44
Абрамов С.В. 511
Агатаева А.А. 35
Азанов А.А. 398, 410
Айткалиева Г.С. 434
Акчурин И.О. 253
Аладышев И.С. 539
Алексанян Д.Р. 190
Алексеев Д.В. 36
Алексеев Р.О. 37
Алексенко В.О. 509, 536
Алоференко Р.В. 39
Алтынов А.А. 340
Альбаева И.И. 40
Алюков Е.С. 41
Аматова Б.К. 342
Амирханов И.Р. 172
Андриенко И.В. 80
Анисимова О.В. 343
Аносова Г.А. 173
Антипинская Е.А. 42
Антонкин Н.С. 148
Антонов А.Г. 174
Артемьев А.В. 167
Артышук Д.Г. 574
Арыстанова Ж.Т. 505
Атмаджиди А.С. 406
Ауелбекова А.Ж. 258
Афанасьева Д.А. 344, 361
Багдасарян Г.С. 399
Бадретдинова В.Т. 43
Байдуллаева А.К. 506
Байкова Н.А. 507
Баклашкина К.А. 346
Баранова Т.А. 129
Баранов А.Ю. 433
Бардовский И.А. 44
Барышников А.А. 46
Батжаргал Х. 305
Батоева Ч.А. 347
Бебек А.И. 563
Бедарева Е.К. 348
Безгинова Е.А. 564
Безматерных А.О. 82, 146
Бейсенов Д.М. 176
Бектенов Н.А. 506
Белинская Н.С. 372, 378, 382, 393, 395
Белов А.А. 47, 163
Белопухов Е.А. 194
Белых Н.А. 456
Белякова Е.О. 48
Белянин М.Л. 235
Беляченков И.О. 49
Бердникова А.А. 349, 379
Бердникова Т.И. 334
Биглова Ю.Н. 259, 559
Бияш Н. 434
Бобков А.А. 71
Бобров П.С. 177
Богданов Д.Ф. 351
Богданов И.А. 340
Бойцова Е.Л. 409
Бондарчук И.С. 50, 261
Борисов В.А. 92
Бородич О.В. 52
Бочков А.Ю. 253
Бояркина Д.А. 464
Бояр С.В. 352
Брагина О.О. 526
Бранькова Н.В. 53
Брикунова О.Я. 306
Брыль В.Д. 353
Бубеннов С.В. 178
Буйко О.В. 273, 300
Букатов Г.Д. 530, 531
Букова И.В. 180
Булычева Е.В. 324
Бунаев А.А. 355
Бурлуцкий Н.П. 356
Бурмакина Ю.А. 358
Бурумбаева Г.Р. 374
Буслович Д.Г. 509, 536
Буянкина А.С. 307
Быков Р.А. 519
Бычкова И.А. 181
Бямбасурэн Г. 308
Ваганов К.Д. 401
Вакуленко П.Е. 436
Валиева А.А. 182, 202
Валиуллина Р. 524
Ваняшин Д.А. 440
Варкентин Д.В. 402
Василевичев И.Ю. 359, 360
Васильева А.В. 54
Вачадзе Г.Д. 435, 460
Великоречина Л.Е. 510
Веревкин Е.В. 361

Вернадская В.А. 262
Веснин Р.Л. 185
Викторович П.В. 524
Виноградов Н.В. 55
Вишенкова Д.А. 263, 336
Владимирова Д.Д. 420
Владимирова О.А. 565
Власенко Ю.А. 183
Власов С.С. 310
Волгин И.А. 567
Волокитин О.Г. 95
Воронов А.А. 404
Воронов М.С. 251
Вохмянин М.А. 185
Гаас Д.С. 570
Гаганов И.С. 186
Галдецкая К.А. 301, 311
Галеев В.Р. 363
Галиев Р.Р. 57
Гамзатова С.И. 211
Ганеева Ю.М. 453
Гарибян Г.Р. 58
Гашевская А.С. 264
Герман Д.Ю. 511
Гесс Т.А. 436, 439
Гетманская В.В. 59
Главинская В.О. 47, 163, 408
Гладышева А.А. 251
Глушков В.А. 187
Глушков Д.О. 108
Голодова Т.С. 405
Гончаров К.В. 406
Горбунов О.Е. 385
Гордеев Е.В. 407
Горенинский С.И. 312
Горчаков Э.В. 138, 332
Горюнов А.Д. 513
Григорьева М.М. 364
Гришаева Е.Д. 60
Гришко Н.Е. 107
Губина М.А. 568
Гуков М.И. 62, 157
Гуляев Р.О. 312
Гурина А.Е. 579
Гусар А.О. 266, 313, 329
Гутенков В.С. 255
Гутов И.А. 569
Далжанова Г. 230
Даулетбай П. 227
Даянова Р.Р. 510
Демиденко В.М. 467
Демин А.М. 306
Демченко Е.Е. 191
Денисова А.А. 107
Денисов М.С. 187
Джалилова С.Н. 365
Джусипбеков У.Ж. 35
Дитц А.А. 110
Дмитриева Е.А. 150
Довгенко А.О. 570
Долганова И.О. 366, 368, 369
Долганов И.М. 366, 368, 389
Донцов Ю.В. 509, 536
Дорожкин К.В. 78
Дорожко Е.В. 301
Дорошенко И.А. 188
Дранников А.А. 315
Драньков А.Н. 408
Драчева Н.А. 438
Дробков А.В. 190
Дуба Е.В. 267
Дубок Т.А. 592
Дудик Е.В. 514
Дудник Е.В. 571
Дудченко Э.Б. 573
Дурбаева С.К. 427
Дьяконова Е.В. 63
Дьяченко П.Б. 549
Дюсембекова А.А. 515
Егошина А.В. 439, 440
Елубай М.А. 447
Елшин В.О. 370
Емельянова В.С. 281
Ергожин Е.Е. 442, 443
Еремина Ю.А. 65
Ерженков М.В. 100
Ермекова К.Е. 35
Ермилова А.И. 517
Ермолаев Я.Е. 518
Есипович А.Л. 192
Ескалиева Г.К. 523
Ефимова Е.В. 409
Ефимов В.В. 191
Ефстифеева С.С. 594
Жапарова Л.Ж. 505
Жаркынбек Т. 227
Жданов А.А. 371
Жданова М.Н. 317
Жетписбаева М.К. 66
Жила М.Ю. 251
Жукова Н.В. 247, 249
Жумагалиева Т.С. 505
Журавлев Н.А. 410
Забелин Д.А. 67
Завражнов С.А. 192
Зайцева А.С. 412, 427
Закроев С.О. 413, 426
Захаров А.А. 519
Захарова М.Г. 68
Захарова Н.С. 70
Зданович А.А. 521
Зенькова Е.В. 445
Зепсен В.В. 464
Зиновьев А.Л. 550, 560
Злобин С.Ю. 192
Зыкова Ю.А. 318

Зырянова И.В. 372
Иванова А.А. 71
Иванова А.Д. 72
Иванова Н.К. 430
Иванов В.В. 306
Ивахив О.О. 59
Ивахова А. 392
Ивашина М.А. 73
Ивашкина В.С. 574, 585
Игашева В.П. 193
Изосимова Е.А. 74
Ильин А.П. 33
Ильканаев Р.В. 446
Илюшина К.И. 252
Иост К.Н. 92
Исмагулов Б.М. 268
Исмоилов С.Д. 75
Истигечева А.В. 575
Кабдеш И.М. 319
Казанцев С.О. 77, 83, 121
Каймонов М.Р. 78
Кайынбаева Р.А. 35
Калашникова А.А. 123
Калашников И.М. 194
Калеева Е.С. 172
Калмуратова К.М. 506
Калугина Е.В. 517
Камышная К.С. 63, 79
Капрелев В.Е. 537
Капустин А.А. 196
Карелин В.А. 398, 410, 414, 424
Каренгин А.А. 450
Кармадонова И.Е. 80
Карнаухов Т.М. 81
Карпова А.М. 347
Карпов Д.В. 113
Карташов И.А. 197
Касанова А.Ж. 447
Касьян И.С. 198
Килин А.В. 82
Килин Н.Л. 518
Киргина М.В. 340, 342, 375
Киреева О.Д. 269
Кириллова Ю.Г. 169
Киселёва А.Г. 271
Киселев М.М. 126
Кислинская А.А. 374, 380
Климова Т.А. 522
Клушин В.Н. 445
Ключенко М.А. 200
Кобелева К.А. 414, 424
Коваленко Е.А. 80
Ковригина Т.В. 442
Коголев Д.А. 524
Колобова Е.Н. 493
Колпакова Н.А. 257
Кондауров Р.Г. 523
Кондранова А.Н. 77
Кондратьева Т.С. 272
Кондратьев В.Ю. 83
Коновалова Е.Ю. 134, 429
Кононов Л.О. 213
Копжасар А.Т. 447
Кораблев И.А. 245
Корнеева Н.А. 85
Корниенко Л.А. 536
Корнилов С.С. 202
Корчунов И.В. 115
Костень М.С. 375
Костин К.В. 201
Костин Я.Д. 576
Костюкова Д.В. 577
Котомкин Р.А. 524
Краева М.Ю. 579
Крамаренко А.С. 86, 415
Красовская О. 588
Кривошеин В.А. 526
Кривцова Н.С. 128
Крутов И.А. 182, 202
Крюковский В.П. 321
Куанышева А.К. 203
Кугаевский А.А. 204
Кудрявцева В.Л. 318
Кудюрова В.О. 245
Кузеванова А.Ю. 351
Кузнецова А.А. 271
Кузнецова Д.А. 580
Кузнецова Ю.О. 401
Кузьмин Н.С. 273, 285, 300
Куколева А.А. 275
Куксёнок В.Ю. 228
Кукушкин А.А. 223
Купрессова Е.А. 448
Курихина О.Н. 276
Курманова А.Ф. 268
Куртуков В.В. 310
Кутихина Е.А. 87
Кутищев А.С. 89
Кущербаева В.Р. 218
Кыстаубаева Н. 227
Лаврикова Р.Г. 313
Ларичева А.А. 322
Ларькина М.С. 538
Лебедева Ю.Е. 102
Легкодёр В.К. 527
Ледовская А.М. 279
Лемешев Д.О. 102
Лемеш И.А. 581
Ленев Д.А. 193
Леонов А.А. 90
Леонова Л.А. 86, 409
Леонов К.А. 280
Леппа А.В. 205, 206
Ле Х.Т.А. 278
Лилявина А.А. 264, 493
Липатьев А.С. 105

Липчанский Д.С. 528
Лисина В.В. 312
Лисовская Л.А. 376
Литвинец И.В. 383, 388
Лихачева Е.С. 450
Лобанов А.А. 281
Логинова А.А. 283
Лоскутова Л.Н. 284
Лотарев С.В. 105
Луговская С.Е. 582
Лукьянов А.Е. 532, 543, 554
Лупанова А.А. 92
Луценко А.С. 378
Любяшкин А.В. 177
Лютова Е.С. 74
Мазманян С.В. 58, 133
Майлин М.В. 349, 361, 379
Макаренко Н.В. 252
Макарова И.В. 111, 165
Макаров С.В. 271
Малинина Т.С. 283
Малмакова А. 227
Малмакова А.Е. 230
Мальцева Е.М. 93
Мамаев А.И. 129
Мартемьянова И.В. 83, 94, 121, 144, 435, 460
Мартемьянов Д.В. 46, 94, 144
Марченко Р.Д. 209, 237
Масакбаева С.Р. 434
Маслов Д.К. 530, 531
Маслов Е.А. 95
Масловская И.Е. 583
Матвеев А.П. 97
Матвеевская В.В. 226
Мацько М.А. 530
Мезенцева О.Л. 321, 323, 331
Меликян С.А. 98
Мельников Е.А. 442
Мендоса О. 416
Метелица С.И. 273, 285
Метляков А.Д. 438
Мещанова В.Д. 436
Минаев П.П. 244
Миндубаев А.З. 451
Минеев А.М. 99
Мин Хейн Тхет 420
Миронова А.А. 100
Миронова И.А. 181, 197, 210
Мисковец А.О. 137
Михайлов Н.Д. 585
Михеева Л.А. 211
Мишукова О.И. 418
Модин Е.Б. 47
Модин С.Ю. 102
Молчанова А.А. 539
Морозова М.А. 203
Мостовщиков А.В. 34
Мотерн Р.С. 532
Мурашкина Ю.С. 533
Мусихин А.Д. 114
Мусихина Т.А. 114
Мустаев Т.Р. 103
Нагорная М.О. 188, 213, 594
Назарова Г.Ю. 374, 380, 392, 396
Назарова Д.С. 214
Насырбаев А.Р. 104, 117
Наумов А.С. 105
Нгуен Ван Тхань 535
Нгуен Д.А. 536
Непронов Д.В. 215
Нерушкина Е.С. 107
Неупокоева Е.В. 191
Нигай А.Г. 108
Никитина Н.Ю. 343
Никитин Д.О. 182, 202
Николаева А.А. 287
Никонова Н.П. 522
Новикова А.Л. 452
Новикова А.С. 382
Новожихорева В.О. 288
Новоселов И.Ю. 41
Номеровский А.Д. 47, 163
Норин В.В. 353
Нурмухамбетов Б.Б. 419, 425
Овсянникова Г.Е. 420
Одинцов Д.С. 217
Опра Д.П. 289
Орехов А.С. 110
Орешина А.А. 383
Оробец В.А. 138
Осипенко М.А. 111, 165
Охотникова Е.С. 453
Павликов А.Ю. 113
Пакриева Е.Г. 493
Паламарчук А.А. 549
Пандей С.К. 124
Панин С.В. 536
Паньшина С.Ю. 218
Папынов Е.К. 408
Папян Г.Б. 58, 133
Пастухов В.И. 290
Пашко А.С. 141
Пащенко Н.В. 114
Переверзева Н.И. 324
Перевозова Т.В. 219
Передерин Ю.В. 132, 151, 404
Перемитина Д.Е. 48
Перепелицына С.Е. 115
Пермикин А.А. 116
Перминова И.А. 454
Першина А.Г. 306
Першина С.В. 54, 57
Песенкова Я.А. 586
Петрунина А.А. 587
Пешехонцева М.Е. 186
Пименова А.С. 524, 537

Платонова Д.С. 456
Плотникова А.В. 182, 202
Плотников Е.В. 46, 94
Погорелова С.О. 104, 117
Подрезова Е.В. 538
Подъельникова Е.С. 119
Поздняков М.А. 546, 548
Покровский А.Г. 304
Политов Б.В. 42
Половинкина Ю.Н. 120
Полубояринова Ю.А. 291
Полянский П.В. 588
Попова В.А. 275
Попова Е.А. 422, 431
Попова Н.А. 102, 153
Портянкин Д.А. 542
Потапова М.И. 221
Потапов А.С. 173, 226
Потураев П.С. 438
Прасолов П.В. 222
Прокопчук К.С. 513
Прохоров И.А. 169
Пустолайкина И.А. 268
Пыкина А.Д. 121
Пылев В.А. 539
Пьянков Д.В. 123
Рабина Т.А. 326
Рабцевич Е.С. 283
Раджабов А.Д. 223
Райымкулова К.М. 224
Ракина А.А. 327
Ракинаа А.А. 540
Рамзаева М.А. 385
Рангулова А.Р. 100
Распутин И.В. 424
Рау Я.А. 293
Рахимов Р.Р. 586
Рахматулина Р. 227
Резвая Е.А. 124
Ренькас М.А. 589
Решетникова К.К. 386
Рогачев А.Д. 304
Рогова И.А. 125
Родимов О.И. 126
Романенкова Н.А. 63
Роот Е.В. 223
Русина О.Н. 190
Рыгин И.Д. 226
Рыжкова О.С. 445
Рыспаева С.Б. 506
Рюмина А.А. 128
Рябиков А.Е. 129
Рябова О.С. 131, 136
Рязанова Т.К. 457
Сабитова Ж. 294
Саввина Н.А. 440
Савинков В.И. 37, 105
Саврасова Е.А. 388
Сагатбекова И. 227
Садыков К.А. 506
Сайкова С.В. 113
Салахутдинов Н.Ф. 304
Салимжанова М.Н. 132
Салчак Ч.М. 228
Сальников Д.С. 271
Самочернова А.П. 328
Самусь М.А. 542
Санжиев А.Н. 229
Санникова В.А. 295
Саргсян А.А. 133
Саутпаева Э. 230
Сахаутдинов И.М. 259
Сбитнев И.Н. 537
Сейтказы С. 134, 429
Селянин И.С. 419, 425
Семенов А.Ф. 131, 136
Семеркова Ж.А. 329
Семке А.П. 137
Сергеев С.А. 530
Серебренников Д.В. 178
Серых Т.А. 43
Сетракова Е.С. 126
Сидельцев М.Е. 543
Сильченко А.Ю. 331
Симонова А.Д. 92
Скирдин К.В. 138
Сливинская Л.Е. 458
Смирнова К.С. 139
Смирнова Н.А. 514, 526
Смоликов М.Д. 194
Смороков А.А. 413, 426
Соколов А.А. 289
Соколова Е.А. 138
Солодкова Т.И. 435, 460
Соломонова А.О. 141
Солопова А.А. 389
Сорокин О.Ю. 102
Сотволдиев З.В. 142
Сотников А.А. 232
Сохорева В.В. 515
Спиридонова Т.С. 327
Спирякова В.В. 233
Станкевич К.С. 312
Старовойт М.В. 544
Степанова А.А. 235
Степанова К.О. 461
Стрельникова А.Ю. 296
Стрижова А.В. 582
Строганова Е.А. 296
Струговцов Д.В. 143
Студенкова А.В. 590
Судакова Т.В. 457
Суслова М.В. 592
Сучков В.В. 457
Сыромотина Е.С. 144
Сычева О.И. 215

Та Куанг Кыонг 545
Тараканов А.Г. 236
Таракановская А.Н. 546, 548
Тарновская О.Д. 546, 548
Тасмасыс Д.С. 146
Татаурщиков А.А. 390
Темерев В.Л. 92
Терёхина И.С. 298
Тимерханов С.А. 549
Тимиргалиева А.Х. 453
Титова Т.Ю. 293
Титов М.Н. 147
Ткаченко И.А. 408
Тогузбаева Д.С. 392
Тойкка М.А. 262
Толемисова Д.К. 443
Торопков Н.Е. 148
Торопов А.С. 462
Травень В.Ф. 253
Тропин В.И. 237
Трофимова Т.В. 113
Трушина Д.С. 66
Тупикова Д.С. 457
Тычкина М.И. 419, 425, 427
Тюрпеко С.А. 134, 429
Удовик А.О. 550, 560
Уразов Э.В. 299
Урбанов А.В. 150
Усольцева И.О. 132, 151, 404
Ушакова О.Б. 517
Ушакова Т.В. 551
Файков П.П. 128
Файсканова К.М. 238
Федан Д.А. 464
Федорова Ю.С. 593
Федота Н.В. 332
Федотова Д.А. 332
Федотова Н.Д. 152
Феоктистов А.В. 153
Фефелова К.О. 393
Филиппова М.Ю. 552, 561
Фирсин А.А. 453
Фоменко А.Н. 77
Франция Е.В. 361, 378, 382, 393, 395
Фролова Е.А. 595
Фролов В.С. 554
Фролов Г.А. 594
Фролов И.Н. 453
Фролов С.Б. 239
Фурутин М.С. 155
Хажиахметова Р.Ф. 40
Хакимболатова К.Х. 443
Хакімжанов С.А. 523
Хан Е.А. 241
Харитонов Д.С. 111, 165
Харламова Д.В. 430
Хасанов Д.К. 156
Хаялиева Л.Р. 439, 555
Хижняк С.Д. 219
Хилло Ю.Д. 300
Химэрсэн Х. 523
Хлебников А.И. 173
Хосоенова Р.Ф. 366
Хохуля И.А. 596
Христунова Е.П. 301, 311
Худякова Л.И. 333
Цехановская Е.Э. 597
Циммерман А.И. 62, 157
Цхе А.А. 158
Чайникова А.С. 67
Чалов Т.К. 442, 443
Чекменёва Д.В. 527
Черепов Н.В. 598
Чернова А.П. 305, 308, 328, 333
Чернова М.М. 244
Чернова Т.В. 431
Чернов Г.Н. 242
Чернышева Н.А. 599
Чернякова Р.М. 35
Чиркина Н.А. 366
Чубенко А.К. 129
Чудинова А.О. 159
Чужайкин И.Д. 245
Чузлов В.А. 339
Чурсин С.С. 160
Шабаринов В.Б. 556
Шалжанова К.Б. 364
Шалимов А.А. 173
Шандыбина А.В. 368, 369
Шаненкова Ю.Л. 120, 157
Шаненков И.И. 62
Шапаренко Н.О. 302
Шарафеев Ш.М. 162
Шаркевич К.А. 93
Шастина Н.С. 317
Шафран Т.А. 380, 396
Швалев Ю.Б. 82, 146
Швыркова А.В. 247
Швыркова А.С. 249
Шевякина Д.М. 105
Шелег Е.С. 334
Шестакова Л.А. 466
Шеховцов В.В. 95
Шигапова А.Р. 559
Шипейкина М.А. 134, 429
Шипулин А.С. 558
Широковская Д.А. 467
Шичалин О.О. 47, 163
Шишкина А.Н. 559
Шкуратова Н.В. 336
Шмакова А.А. 250
Шорманов В.К. 328
Шпакова П.И. 251
Штекляйн В.М. 556
Шубабко О.Э. 420
Шутова А.Д. 550, 560

Щвец В.И. 169
Щеголева Н.Е. 67
Щербакова Г.И. 128
Юдаев С.А. 251
Юрченко М.Д. 116
Юхновец О.И. 164
Якимова В.А. 552, 561
Янушевский В.И. 165
Яровая О.И. 168
Ярусова С.Б. 252
Ярыгина И.О. 337
Яхутина А.И. 253
Яхьяев М.А. 255
Adéla Jenišťová 30
Akhmetova K. 476
Altaikyzy A. 473
Altynov A.A. 469, 480
Alžběta Kokaislová 30
Anatoliy Vorobev 31
Antonkin N.S. 500
Appiah J.D. 470
Avetyan D.L. 471
Ayan A.N. 473
Bedareva E.K. 474
Belova T.V. 475
Benassi E. 27, 473, 476, 486
Berdnikova A.A. 477
Bogdanov D.F. 478
Bogdanov I.A. 469, 480
Cruz Maura J. 481
Dolganova I.O. 488
Dolganov I.M. 488
Egorov P.A. 499
Fan H. 473, 476
Gamzatova S.I. 482
German D.Y. 484
Jiri Barek 28
Jiří Janoušek 30
Kazantsev M.S. 486
Keneskhanova Z. 473
Khan I.P. 503
Kharitonov D.S. 481
Kolesnik I.M. 485
Konovalova E.Y. 498
Koskin I.P. 486
Kratochvíl B. 30
Krevsun V.V. 487
Krutei A.A. 488
Kudryavtseva V.L. 485
Kurtsevich A.E. 489
Kurtukov V.V. 491
Kuzevanova A.Yu. 478
Kuznetsova E.O. 492
Lazarev K.V. 487
Maipas A. 473
Maletsky V.U. 487
Manarbek L. 473
Marcela Dendisová 30
Marie Švecová 30
Martin Král 30
Martino A. Di 491
Maylin M.V. 477
Mikheeva L.A. 482
Mironova I.A. 495
Mostovich E.A. 486
Nassyrbayev A.R. 496, 497
Odod A.V. 489
Pavel Matějka 30
Pogorelova S.O. 496, 497
Sadaev A.A. 501
Seytkazy S. 498
Shanenkov I.I. 496, 497
Shapovalov P.L. 470
Shepelenko M.A. 503
Shipeykina M.A. 498
Tabarinov R.A. 499
Toropkov N.E. 500
Trofimova M.A. 501
Tsoy A. 473
Tyurpeko S.A. 498
Vasiliev V.V. 499
Vasilyeva S.Yu. 475, 499
Vlasov S.S. 491
Xie Y. 473
Yeleusizov T. 473
Zheng Jiang 31
Zhussupov S. 503

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XIX Международной научно-практической конференции
имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 15.05.2018. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 70,84. Уч.-изд. л. 64,07.
Заказ 108-18. Тираж 30 экз.

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2018

21 – 24 мая 2018 года, г. Томск

9 785438 708155