
TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

МАТЕРИАЛЫ

XVIII Международной научно-практической
конференции студентов и молодых ученых

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2017

29 мая – 1 июня 2017 года, г. Томск

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

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы

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

29 мая – 01 июня 2017 г.

Томск 2017

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVIII
X46 Международной научно-практической конференции студентов и молодых
ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г.) /
Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского
политехнического университета, 2017. – 556 с.

ISBN 978-5-4387-0764-6

В сборнике представлены материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва. В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии современных материалов. Большое внимание уделено фармацевтическим исследованиям, физико-химическим экспресс-методам анализа и их применению в исследовании живых организмов, объектов окружающей среды. Значительная часть докладов посвящена применению компьютерных программ студентами и молодыми учеными при аналитических исследованиях и моделировании. Описаны различные ресурсосберегающие и безотходные технологии.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 43а, ТПУ, ауд. 136
каф. ХТТиХК
Тел.: +7-913-809-91-17
e-mail: orgcomННТ@tpu.ru
www.hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0764-6

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	28
Термохимическая обработка керамического топлива в нитрующей атмосфере.....	25
<i>П.В. Аксютин</i>	
Использование кварцсодержащего сырья разных регионов для изготовления бесцветного стекла	26
<i>И.И. Альбаева, Р.Ф. Хажиахметова</i>	
Синтез и исследование свойств гидрофильного электропроводящего аэрогеля из углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена.....	27
<i>Т. Бахия, Р.Х. Хамизов</i>	
Синтез люминесцентных материалов на основе алюмината кальция с использованием золь-гель технологии.....	28
<i>Т.В. Белянинова</i>	
Влияние гетерогенного допирования на электрофизические свойства тиосамарата бария	29
<i>Т.А. Блинова, М.А. Пентин, Е.В. Кошелева, Б.А. Ананченко</i>	
Разложение нитрата аммония в графитоподобных материалах при различных температурных режимах.....	30
<i>Н.В. Виноградов</i>	
Коррозия металлов при контактном вытеснении Sn (II) медью	32
<i>Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, М.Г. Галуза</i>	
Влияние модифицированных добавок эвтектических составов на спекание магниезных огнеупоров из техногенных отходов	33
<i>Е.А. Воскрецова</i>	
Изучение свойств терморасширенного графита, полученного из различных прекурсоров	35
<i>К.В. Головина, В.А. Доржиева</i>	
Оценка влияния скорости нарастания тока на конечный выход фазы ϵ -Fe ₂ O ₃ в синтезируемом порошке.....	36
<i>М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман</i>	
Исследование сорбционных свойств терморасширенных графитов.....	37
<i>В.А. Доржиева, К.В. Головина</i>	
Влияние состава отощающих добавок на свойства строительных материалов.....	38
<i>Д.О. Дорохов</i>	
Синтез, строение, биологическая и магнитная активность координационных соединений Co (II), Ni (II) и Cu (II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами	39
<i>И.И. Дюкова</i>	
Синтез и исследование свойств боросиликатных стекол, используемых для изготовления полых микросфер	40
<i>А.В. Елкина, А.М. Пармонова</i>	
Производство керамического кирпича из местного сырья с использованием шлака и опилок	42
<i>А.А. Ершова</i>	
Взаимосвязь состава и свойств гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.....	43
<i>Е.В. Зинин</i>	
Разработка состава бетона для вертикального озеленения.....	44
<i>М.С. Зырянов, А.С. Манушина, А.В. Урбанов, Г.Р. Гильфанова</i>	

Электрохимическое исследование наноразмерных систем типа: «ядро-никель/оболочка-золото»	45
<i>Н.Н. Иванов, А.А. Воропай</i>	
Использование шлаков вторичной переплавки алюминия в производстве сульфоалюминатного клинкера	46
<i>М.А. Ивашина</i>	
Анализ количественных данных термогравиметрии стронций – содержащего карбонатгидроксилпатита	48
<i>Р.Р. Измайлов, Ю.В. Церих</i>	
Термические преобразования стронций – содержащего карбонатгидроксилпатита, полученного биомиметическим методом на основе данных ДТА	49
<i>Р.Р. Измайлов, Ю.В. Церих</i>	
Поверхностная модификация пеностекла углеродными нанотрубками	50
<i>М.Р. Каймонов, К.В. Дорожкин</i>	
Разработка двухкомпонентных оксидных систем на основе MgO для связывания водорода в условиях дегидрирования углеводородов	51
<i>Т.М. Карнаухов</i>	
Фазовые превращения карбоната бария и кальция, гидроксида алюминия, полученных методом непрерывного осаждения	52
<i>А.В. Килин, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев</i>	
Электрохимический синтез нанопорошка никеля с применением высоковольтного разряда	54
<i>С.В. Ким, К.С. Ибишев</i>	
Ресурсосберегающая технология получения силикатной краски	55
<i>А.А. Кобякова, Е.Ю. Лебедева</i>	
Изучение влияния оксида олова (IV) на водостойкость натрийсиликатных стекол	56
<i>И.С. Ковязина, С.Г. Власова, Г.В. Нечаев</i>	
Влияние ионов железа (II) в электролите меднения с добавкой золя SnO ₂ на микроструктуру и защитные свойства покрытий	57
<i>А.О. Конаков</i>	
Расчет средств защиты установки осушки газа с использованием программного обеспечения Wolfram Mathematica	58
<i>А.А. Корнев</i>	
Синтез микрокристаллического гидроксиапатита кальция в присутствии высокомолекулярных соединений	60
<i>А.С. Крамаренко</i>	
Основные закономерности формирования продуктов в условиях синтеза сжиганием нанопорошка алюминия с добавками карбонатов лития и натрия, оксидов магния и кальция	61
<i>В.В. Кривошеина</i>	
Влияние условий электрохимического осаждения покрытий из сплава никель-олово на их состав, микроструктуру и свойства	62
<i>А.А. Кудачко</i>	
Исследование люминесцентных свойств алюмината бария, полученного золь-гель методом	63
<i>Е.Е. Кузнецова</i>	
Использование современных программ для расчёта предохранительных клапанов	65
<i>А.С. Кукарин</i>	
Фотокаталитическая активность ортованадата висмута	66
<i>Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко</i>	
Исследование кинетических закономерностей взаимодействия металлического иридия с фтором в процессе синтеза гексафторида иридия	67
<i>Д.И. Кушнарев, А.Н. Гилев, Д.В. Тимофеев</i>	

Влияние микробиологической добавки на свойства цемента	68
<i>Т.В. Логинова</i>	
Влияние растворенного кислорода на электрохимические свойства угольного электрода в растворах серной кислоты	69
<i>А.И. Мальцева</i>	
Влияние волокон на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего	70
<i>А.С. Манушина, Е.А. Дмитриева, С.Е. Курдюмова, А.О. Сапронов</i>	
Пространственное распределение атомов SiO ₂ до и после плазменного воздействия	71
<i>Е.А. Маслов, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов</i>	
Исследование сложных ферритов состава BiBaFe ₄ O ₁₀ с помощью методов ТГА и РФА	73
<i>М.М. Матаев, М.Р. Абдраймова</i>	
Определение фазового состава сложного манганита методами РФА и ТГА.....	74
<i>М.М. Матаев, Ж.И. Турсинова, З.Б. Сарсенбаева</i>	
Расчёт средств защиты ректификационной колонны с использованием программы Wolfram Mathematica 10.4	75
<i>П.В. Мокшин</i>	
Повышение надежности изделий радиотехнического назначения из кварцевой керамики	76
<i>М.С. Моторнова, Н.А. Макаров, Д.В. Харитонов</i>	
Влияние биодобавок на свойства вяжущих материалов	77
<i>А.К. Мырина</i>	
Влияние давления газовой атмосферы камеры-реактора на продукт плазмодинамического синтеза Si–С.....	78
<i>А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин</i>	
Влияние состава шликера на качество отлитой ленты при шликерном литье на основу	79
<i>Е.С. Нерушкина</i>	
Порошки Al ₂ O ₃ –ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ , полученные из цитратных суспензий на установке Nano Spray Dryer B-90	81
<i>И.С. Нечкасов, А.Э. Илела</i>	
Влияние щелочных растворов на свойства алюминатных и сульфоалюминатных цементов	82
<i>Т.Е. Островская</i>	
Промотированные каталитические системы для паровой конверсии жидких углеводородов	83
<i>А.А. Палашич, Д.А. Подшивалина, А.С. Григорьев, Е.А. Дорофеева</i>	
Высокопористые биоматериалы на основе волластонита полученные методами комбинированного золь-гель синтеза и искрового плазменного спекания.....	85
<i>Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, В.А. Авраменко</i>	
Гидрофобные покрытия на основе наноструктурированного оксида алюминия.....	86
<i>А.С. Письменская, П.И. Письменский</i>	
Плазмодинамический синтез ультрадисперсных фаз системы Ti–В.....	87
<i>С.О. Погорелова, Д.С. Никитин</i>	
Разработка люминесцирующего композита типа «люминофор в стекле» для создания светодиодов белого свечения	88
<i>В.Н. Самойлов</i>	
Анализ современного состояния нормативно-методической документации по расчету и проектированию средств защиты оборудования от аварийного превышения давления.....	90
<i>А.В. Семке</i>	
Исследование краевого угла смачивания поверхности фильтрующего элемента.....	91
<i>А.В. Семке</i>	
Получение заполнителя на основе техногенных отходов	92
<i>А.П. Семке</i>	

Влияние состава многофазовых гипсовых вяжущих на их свойства	93
<i>Н.А. Сергеева</i>	
Композиты на основе гидроксипатита и волластонита, полученные осаждением в водных растворах	94
<i>А.П. Солоненко</i>	
Влияние механической активации фосфогипса на свойства ангидритового вяжущего	96
<i>Д.С. Сотниченко</i>	
Получение методом 3д-печати имплантатов на основе кальциевофосфатных композитов с полимерной матрицей	97
<i>Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин</i>	
Разработка состава гипсоцементно-пуццоланового вяжущего для промышленного экструдера	98
<i>А.О. Торшин, И.В. Корчунов, А.М. Ахметжанов</i>	
Разработка и исследование свойств пористых углеродных материалов для суперконденсаторов.....	99
<i>М.С. Тощевикова, М.В. Попов, А.Г. Баннов, С.И. Юсин</i>	
Синтез стехиометрического гидроксипатита кальция	100
<i>М.И. Тычкина, Л.А. Леонова</i>	
Влияние вязкостных характеристик в боросиликатных и свинец-боросиликатных стеклах на спекание композиционных стеклокерамических материалов	102
<i>Д.О. Тютюнькова, Д.А. Пашков</i>	
Термостойкость материалов на основе оксидов меди и алюминия, полученных электрохимическим окислением металлов	103
<i>Н.В. Усольцева</i>	
Влияние предварительного синтеза на свойства материалов из карбида кремния полученных методом искрового плазменного спекания	104
<i>А.В. Феоктистов</i>	
О возможности плазмодинамического синтеза оксида алюминия	106
<i>А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков</i>	
Влияние способа приготовления кордиеритовой керамики на механические характеристики	107
<i>А. Черепанова, Е.В. Дьяконова</i>	
Проблемы высокотемпературного синтеза композита, содержащего нитрид галлия.....	108
<i>Д.Н. Черепанова</i>	
Моделирование процесса подготовки промысловой нефти.....	110
<i>А.А. Чернышов</i>	
Адсорбция аминокислот на фосфатах кальция.....	111
<i>Е.С. Чиканова, К.К. Головченко</i>	
Синтез неметаллических неорганических железосодержащих покрытий на поверхности алюминия	113
<i>А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая, Т.А. Баранова, Ю.Н. Долгова</i>	
Исследование процессов окисления гидрофильной алюминиевой пудры марок RA20-RA60 воздухом.....	114
<i>М.А. Шалабаева</i>	
Влияние концентрации кислорода на фазовый состав продуктов плазмодинамического синтеза в системе Fe-O	115
<i>И.И. Шаненков, Е.С. Хаскова</i>	
Определение оптимальных параметров спекания для получения пластин из Mo-Cu.....	116
<i>Ю.Л. Шаненкова, Ю.Н. Половинкина</i>	
Определение качественных показателей золы тепловых электростанций.....	118
<i>В.В. Ширей-Седлецкая, Р.В. Ширей-Седлецкий</i>	
Средства защиты выпарного аппарата	119
<i>Р.В. Школкин</i>	

Использование аморфного кремнезема в качестве сырьевого материала для получения пеностекла.....	120
<i>Л.Ю. Штирц, Д.А. Мещерских</i>	
СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	122
Новая фосфорорганическая химия на основе элементного фосфора	122
<i>А.В. Артемьев, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов</i>	
Современные достижения в области моделирования лиганд-рецепторных взаимодействий и конструирования лекарств	124
<i>А.И. Хлебников</i>	
Синтез новых ацилированных производных гликолурила	124
<i>Т.С. Абайдильдин, Б.М. Жаппасова, А.С. Олжабаева, С.Ю. Паньшина</i>	
Зависимость состава и поверхностно-активных свойств диэтаноламидов от продолжительности реакции амидирования жирных кислот диэтаноламином.....	125
<i>М.О. Андропов, В.А. Яновский, С.В. Романенко, Р.А. Чуркин, Р.С. Фахрисламова</i>	
Получение производных гексаазаизоюрцитана	127
<i>А.А. Арбагозова, В.В. Малыхин</i>	
Исследование антирадикальной активности высокомолекулярных соединений гуминовой природы спектрофотометрическим методом.....	128
<i>К.А. Братишко, К.А. Бочарова, И.П. Слезко, Е.В. Калашникова, С.С. Власов</i>	
Получение циклопентена/циклопентана из дициклопентадиена в реакционно-ректификационном аппарате	129
<i>Д.А. Бурмистров, С.А. Ирдинкин, А.В. Раков, М.П. Филина</i>	
Получение окислительных реагентов на основе 2-йодбензолсульфо кислоты в присутствии трифторуксусной кислоты	130
<i>И.А. Бычкова, И.А. Миронова</i>	
Йодфенилбензимидазол как перспективный субстрат для получения псевдоциклических производных поливалентного йода.....	132
<i>Ю.А. Власенко</i>	
Получение и исследование новых диазониевых солей индола как перспективных субстратов для органического синтеза	133
<i>Д.Е. Воткина, А.Г. Фефелова</i>	
Реакции гетероциклических солей диазония в С–С сочетании	134
<i>Р.С. Довбня, А.А. Чудинов</i>	
Разработка путей получения салирепозида.....	135
<i>И.А. Дорошенко, М.О. Нагорная, Е.В. Степанова</i>	
Превращения цианосодержащих бициклических иминолактонов в основной среде	136
<i>М.Ю. Иевлев, А.Г. Миловидова</i>	
Синтез мультитопных лиганд на основе имидазола	138
<i>П.О. Кадилов</i>	
Синтез йодпроизводных тримезиновой кислоты как прекурсоров для создания 1D металлоорганических каркасов.....	139
<i>Е.В. Казакова, А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, К.А. Васильева</i>	
Исследование строения и реакционной способности N-алкенильных производных азотсодержащих гетероциклов	140
<i>Е.С. Казанцева</i>	
Синтез мультитопных лигандов – производных 1,2,4-триазол-1-илметиламина	141
<i>М.А. Ключенко</i>	

Синтез новых производных 11Н-индено[1,2-b]-хиноксалина как перспективных ингибиторов JNK (С-Jun N-терминальной киназы).....	142
<i>А.Р. Коврижина</i>	
Влияние углеводородного состава на эксплуатационные характеристики электроизоляционных жидкостей.....	144
<i>Е.Н. Корчевин</i>	
Синтез 4,6-дизолил- 2,1,3-бензоксадиазолов	145
<i>К.В. Костин, А.М. Мартиросян, А.А. Шувалова</i>	
Определение констант кислотности перезамещенных нитрозофенолов с пиридиновыми заместителями.....	146
<i>А.А. Кукушкин, Е.В. Роот</i>	
Синтез новых биологически активных бициклических производных N-пиперидин-4-она	147
<i>А.Е. Малмакова, Г.А. Далжанова</i>	
Изучение реакции взаимодействия 4,6-дибром-2,1,3-бензоксадиазола с пиразолом.....	148
<i>А.М. Мартиросян, К.В. Костин, А.А. Шувалова</i>	
Метод модификации вердазильных радикалов через образование амидных связей	149
<i>Е.А. Мартышко, П.В. Петунин</i>	
Синтез лигандов – производных 1,2,3-триазола.....	151
<i>Р.Д. Марченко</i>	
Синтез окислительных реагентов на основе 2-иодбензолсульфокислоты	152
<i>И.А. Миронова</i>	
Синтез норкетона диацетата бетулина с использованием соединений поливалентного йода.....	153
<i>Е.Е. Нурпейис¹, С.С. Калиева²</i>	
Синтез нового диазодифосфетидинового олигомера на основе взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с хлоридом фосфора (III).....	154
<i>С.Ю. Паньшина, Е.В. Томилова, Е.К. Тайшибекова</i>	
Синтез органических лигандов для модификации полимеров	156
<i>В.В. Подрезов, Е.В. Подрезова</i>	
Синтез новых ω-замещенных алифатических карбоновых кислот на основе циклических кетонов	157
<i>Е.В. Подрезова, В.В. Подрезов</i>	
Диазотирование-иодирование N-окислированных аминогетероциклов	159
<i>Е.В. Романенко, А.А. Чудинов</i>	
Получение сложных эфиров салицина и алифатических кислот.....	160
<i>Д.А. Романова, Е.В. Степанова</i>	
Функционализация аминопиридинов через реакцию диазотирования и С–С сочетания по типу Хека	161
<i>А.Н. Санжиев, А.Ж. Касанова</i>	
Синтез производных азотсодержащих гетероциклов как перспективных аналогов интерлейкина-4	162
<i>Д.М. Сваровская, К.С. Станкевич</i>	
Исследование возможности замены бензальдегида на его ацеталь (2-фенил-1,3-диоксалан) в реакциях с азотсодержащими соединениями	164
<i>С.П. Сидельникова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок</i>	
Синтез диаминопроизводных бис(пиразол-1-ил)алканов	165
<i>Н.А. Соболев</i>	
Оптимизация условий синтеза 11Н–индено[1,2-b]хиноксалин оксима.....	166
<i>К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев</i>	
Исследование химического состава осины дрожащей методом ГХ-МС и ГХ-ПВД	168
<i>А.А. Степанова, М.Л. Беянин</i>	

Синтез новых диарилиодониевых солей – производных 4-иодбензолсульфоукислоты	169
<i>Е.Г. Сухорукова, Н.А. Щербакова</i>	
Эффективный синтез арилбороновых кислот	170
<i>В.А. Федорова, А.Ж. Касанова</i>	
Трихозид, трихокарпин, дезокситрихокарпин	171
<i>Д.Д. Фёдорова</i>	
Оптимизация условий синтеза 11Н-индено[1,2-б]хиноксалин-11-она	173
<i>Е.А. Царёва, К.А. Соловьева, В.И. Соболев</i>	
Синтез гетероциклических солей диазония и исследование некоторых физико-химических свойств	174
<i>А.А. Шамова, Р.С. Довбня, А.А. Чудинов</i>	
Получение аналогов природных фенолгликозидов с замещенным сахаром	175
<i>А.Э. Шаршеева, М.О. Нагорная</i>	
Синтез противоракового препарата методом поверхностной модификации микронных частиц ноль-валентного железа арендиазоний тозилатами	176
<i>А.С. Швыркова, В.В. Куртуков, С.С. Власов</i>	
Получение 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты различными способами	177
<i>А.В. Шевченко, Д.А. Кулагина</i>	
Иммобилизация иодбензолсульфоукислот на полимерную матрицу.....	179
<i>Н.А. Щербакова, Е.Г. Сухорукова</i>	
Химическая технология в производстве биологически активных соединений из инулинсодержащего сырья и аминокислот.....	180
<i>Э.З. Яминева, А.А. Никитина</i>	
Синтез и изучение спектральных характеристик 3,4-конденсированных фурукумаринов	181
<i>А.И. Яхутина, И.О. Акчурин, А.Ю. Бочков, В.Ф. Травень</i>	
СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	183
Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления элементов из твердых растворов или интерметаллических соединений	183
<i>Н.А. Колпакова</i>	
Определение химической формы четырехвалентного марганца, образующегося при реакции Гияра в растворах нитрата циркония	184
<i>М.В. Астафурова</i>	
Вольтамперометрическое определение глицина на модифицированных углеродсодержащих электродах	185
<i>А.Ж. Ауелбекова</i>	
Создание методик спектрального анализа с целью поиска полезных ископаемых по геохимическим индикаторам	186
<i>Д.Е. Бабенков, Е.С. Рабцевич</i>	
Сорбент с функциональными группами ализаринового красного с для концентрирования германия	187
<i>К.А. Батуева, С.Л. Дидух, С.И. Метелица</i>	
Коррозионное поведение магния в электролитах первичных источников тока	188
<i>Е.Г. Бахытжан, А.К. Абильдина, Х. Авчукир</i>	
Изучение фотофизических и фотохимических свойств производных комплексов дипиррометенов	190
<i>Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова</i>	
Возможности твердофазной экстракции при определении кофеина в биологических объектах.....	191
<i>Н.А. Бездомникова</i>	

Возможность ИК-спектроскопического контроля горючих жидкостей для пожарно-технической экспертизы	192
<i>А.А. Богданов</i>	
Определение платины в алюмоплатинорениевых катализаторах с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами, и тиокетона Михлера	193
<i>О.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, В.В. Парфёнова</i>	
Спектрофотометрическое определение церия и железа при их совместном присутствии	194
<i>А.С. Буравлёва</i>	
Исследование электрохимических свойств ряда катионных красителей на различных материалах электродов	196
<i>Д.А. Вишенкова</i>	
Разработка методики определения ионов аммония в сточных водах методом ионометрии	197
<i>А.В. Гераскевич</i>	
Разработка методики определения нистатина в вине методом капиллярного электрофореза	198
<i>Я.С. Гофманова</i>	
Динамика сорбции ионов металлов сульфозетилованным полиаллиламином со степенью модифицирования 0,5 из аммиачно-ацетатного буферного раствора	199
<i>О.В. Григорьева, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина, А.В. Пестов</i>	
Химически модифицированные электроды для определения холестерина	200
<i>К.В. Дёрина</i>	
Сорбционное концентрирование платины (II, IV) и палладия (II) в присутствии серебра (I), меди (II) и железа (III)	202
<i>Е.В. Дуба, Н.И. Шнайдер, А.С. Ефимова, Д.В. Медовиков</i>	
Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода, модифицированного сурьмой	203
<i>А.А. Дудкина</i>	
Полимерный гель как тест-система оценки коррозионной устойчивости титана	204
<i>Ю.А. Зыкова</i>	
Влияние концентрации платины (IV) на селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) сшитыми N-2-сульфозетилизитозанами со степенью модифицирования 0,3 и 0,5 из растворов сложного состава	205
<i>Е.И. Капитанова, К.М. Караникола, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина, А.В. Пестов</i>	
Сорбционно-фотометрическое определение Ag (I) с использованием силикагеля, модифицированного тиадиазолтиольными группами, и дитизона	206
<i>А.И. Кашкевич, О.В. Буйко</i>	
Кинетика сорбции ионов металлов сульфозетилованным полиаллиламином со степенью модифицирования 1,6	208
<i>А.В. Кобякова, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина, А.В. Пестов</i>	
Возможности дренажно-промывной терапии с применением анолита и католита в медицине	209
<i>А.В. Ковальский, М.Д. Тусупова</i>	
Исследование влияния перспективных психотропных антиоксидантов на основе солей лития на фагоцитарную активность нейтрофильных лейкоцитов крови человека <i>in vitro</i>	210
<i>А.А. Ланг, Е.В. Плотников</i>	
Хроматографический и масс-спектрометрический анализы в исследовании фармакокинетики инновационного антитромботического средства	211
<i>К.А. Леонов, Д.А. Вишенкова</i>	
Получение и исследование наночастиц меди, стабилизированных хитозаном	212
<i>А.А. Лилявина, А.С. Гашевская</i>	

Совместное определение синтетических красителей Тартразина и Понсо 4R в пищевых продуктах.....	214
<i>О.И. Липских</i>	
Применение ингибиторов коррозии СолИнг для защиты малоуглеродистой стали в растворах соляной кислоты и сероводород содержащих средах	215
<i>И.А. Меньшиков</i>	
Флуориметрическое определение синтетических пищевых красителей понсо 4R (E124) и желтого солнечного заката (E110) в смеси	216
<i>А.А. Николаева</i>	
Вольтамперометрическое поведение наночастиц на основа Fe_2O_3 и разработка методик их определения в модельных растворах желудочного сока.....	218
<i>М.С. Остапенко</i>	
Новый подход получения органо-модифицированных углеродсодержащих электродов методом инверсионной вольтамперометрии.....	219
<i>М.С. Остапенко, Е.В. Дорожко</i>	
Электроокисление бинарного осадка свинец-родий	220
<i>Ю.А. Оськина</i>	
Исследование электрохимического поведения глутатиона на модифицированных углеродсодержащих композитных электродах	221
<i>Э.А. Пашковская</i>	
Исследование качества фосфатных минеральных удобрений	222
<i>Н.И. Переверзева</i>	
Вольтамперометрическое определение этилнитрита на стеклоглеродном электроде	223
<i>М.Н. Пономарева, В.А. Попова</i>	
Иодометрическое твердофазно-спектрофотометрическое определение селена с использованием полиметакрилатной матрицы	224
<i>К.А. Сербина, Д.А. Федан</i>	
Перспективы использования вольтамперометрических методов анализа для определения ботулотоксинов.....	226
<i>К.В. Скирдин</i>	
Выявление наиболее специфичных летучих метаболитов методом газовой хроматографии в пробах выдыхаемого воздуха больных раком легких и здоровых добровольцев	227
<i>В.И. Скоморощенко</i>	
Вольтамперометрическое определение стабилизатора бездымных порохов в продуктах выстрела	228
<i>И.А. Сорокин</i>	
Квантово-химический подход к описанию кислотно-основных свойств поверхности фторидов щелочноземельных металлов и магния	229
<i>М.В. Тихонова, О.Н. Зарубина</i>	
Влияние состава и концентрации сульфат-содержащих растворов на анодное и коррозионное поведение алюминия	231
<i>Л.Р. Хайруллина, А.В. Артемьев</i>	
Влияние анионов на анодное растворение алюминия.....	232
<i>Л.Р. Хайруллина, Г.Р. Гайнанова</i>	
Локальная коррозия алюминия в условиях электрохимического окисления	233
<i>Л.Р. Хайруллина, Ф.И. Кашапова</i>	
Пассивация и анодно-анионная активация алюминия в присутствии галогенид-ионов	234
<i>Л.Р. Хайруллина, И.О. Михалишин</i>	
Особенности анодной поляризации и коррозионного поведения алюминия в водных фосфат-содержащих средах.....	236
<i>Л.Р. Хайруллина, И.В. Христофоров</i>	

Изучение стабилизирующего действия бычьего сывороточного альбумина на наночастицы серебра	237
<i>Е.П. Христунова, Л. Miklikova, Е.В. Дорожко</i>	
Вольтамперометрическое определение мельдония на углеродсодержащих электродах	238
<i>С.Б. Цыбикова, О.Л. Мезенцева</i>	
Ионизация и комплексообразование диглицина и триглицина с ионами тяжёлых металлов.....	240
<i>Е.П. Щукина</i>	
ПОДСЕКЦИЯ СЕКЦИИ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ	242
Определение зимазной активности хлебопекарных дрожжей хронокондуктометрическим методом.....	242
<i>Х. Батжаргал, А.П. Чернова</i>	
Диагностика опухоли методом магнитно-резонансной томографии с использованием наночастиц Fe ₃ O ₄ , нацеленных рН-зависимым встраиваемым пептидом	243
<i>О.Я. Брикунова</i>	
Химические параметры ротовой жидкости спортсменов.....	244
<i>А.А. Бугаева, Е.С. Чиканова</i>	
Исследование сорбции радиоактивных ионов из водных сред с помощью композитных биосорбентов.....	245
<i>А.С. Буянкина</i>	
Сравнительное исследование сорбционных свойств глауконита и активированного угля в отношении микробиологических загрязнений.....	247
<i>Г.Д. Вацадзе, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников</i>	
Микрорекристаллизация биологических жидкостей как характеристика общего состояния организма (на примере ротовой жидкости человека)	248
<i>Ю.Г. Виноградова, Е.С. Чиканова</i>	
Разработка мультимодальной системы для терапии злокачественных новообразований	249
<i>С.С. Власов, В.В. Куртуков, А.С. Швыркова</i>	
Разработка методики выделения микробиоты для последующей трансплантации.....	251
<i>Н.И. Гудовщикова</i>	
Разработка и исследование биodeградируемых скаффолдов на основе полимолочной кислоты с модифицированной поверхностью	252
<i>Р.О. Гуляев, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, В.В. Лисина</i>	
Полимеризация олигомеров молочной кислоты в присутствии аминокислот в условиях микроволнового облучения	253
<i>А.О. Гусар, В.А. Кириенко</i>	
Фармацевтическая разработка лекарственного препарата Аллохол, таблетки, покрытые пленочной оболочкой	254
<i>А.А. Дранников</i>	
Сорбция солей тяжелых металлов и радионуклидов композитным нанобиосорбентом из промышленных вод.....	256
<i>Е.Е. Дремина</i>	
Исследование микробиологической коррозии стальных образцов в присутствии органических соединений	257
<i>В.А. Зеленцова</i>	
Микробиота желчных протоков при инвазии <i>Opisthorchis felineus</i>	258
<i>П.Г. Иванова, В.А. Петров, И.В. Салтыкова</i>	
Бактерицидные свойства композитного биосорбента	259
<i>А.М. Карамендинова</i>	
Создание биоразлагаемых материалов с иммуномодулирующими свойствами.....	260
<i>В.В. Лисина, К.С. Станкевич, С.И. Горенинский, Р.О. Гуляев</i>	

Исследование влияния йода на оксигеназную активность бактерий <i>Pseudomonas fluorescens</i> и <i>Acinetobacters guillouiae</i> 261 <i>А.Н. Никифорова, А.П. Чернова</i>	261
Поиск оптимальной малополярной основы для производства инъекционных лекарственных пролонгированных форм ветеринарного назначения – суспензий 262 <i>С.В. Перунова, С.Б. Германов</i>	262
Физические свойства полимерных биodeградируемых скаффолдов, получаемых методом электроспиннинга: влияние введения в прядильный раствор лекарственных препаратов 263 <i>А.А. Ракина</i>	263
Идентификация 2,6-диметоксигидроксibenзола методом УФ-спектрофотометрии 264 <i>А.П. Самочернова, А.П. Чернова, В.К. Шорманов, М.С. Ишутина</i>	264
Исследование влияния тканеинженерных биodeградируемых скаффолдов на основе полимолочной кислоты на первичные макрофаги человека 265 <i>К.С. Станкевич, В.Л. Кудрявцева</i>	265
Применение спектральных методов анализа в медицине с целью создания лекарственных препаратов 267 <i>Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова</i>	267
Необходимость разработки фармакопейной статьи на гепарин натрия 268 <i>Н.В. Шкуратова, Д.А. Вишенкова</i>	268
СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 270	270
Концепция увеличения глубины переработки среднедистиллятных фракций в аппаратах с циркуляционным контуром водорода на основе использования прогностических моделей процессов 270 <i>Е.В. Францина, Н.С. Белинская</i>	270
Исследование группового состава торфа месторождения «Кутюшское» 271 <i>О.В. Анисимова</i>	271
Повышение глубины переработки углеводородного сырья для получения дизельного топлива 273 <i>Д.А. Афанасьева</i>	273
Исследование изменения содержания ароматических углеводородов в дизельной фракции в процессе гидроочистки 274 <i>К.А. Баклашкина</i>	274
Мониторинг установки гидродепарафинизации дизельных топлив с использованием математической модели 275 <i>Е.К. Бедарева, Н.С. Белинская, Е.В. Францина</i>	275
Термодинамический анализ реакций горения различных углеводородов, входящих в состав дизельного топлива 277 <i>Н.Е. Белозерцева, М.В. Майлин</i>	277
Катализаторы на основе Al_2O_3 , приготовленные с добавлением отсева носителя 278 <i>Е.А. Белоухов, В.Ю. Трегубенко, Я.И. Казанцева</i>	278
Исследование процесса каталитической депарафинизации для производства дизельных топлив различных классов 279 <i>А.А. Бердникова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина</i>	279
Эксергетический анализ схем многокомпонентной ректификации 280 <i>В.Д. Брыль, А.Н. Сабиев</i>	280
Компьютерное моделирование процесса низкотемпературной сепарации природного газа 281 <i>А.А. Бунаев, И.М. Долганов</i>	281

Неклассические особенности электровзрывного железного катализатора синтеза Фишера-Тропша.....	282
<i>Н.П. Бурлуцкий</i>	
Моделирование процесса получения высокооктановых алкилатов	284
<i>Е.С. Бурыхина</i>	
Анализ выхода сырого бензола из углей в зависимости от их класса.....	285
<i>Е.В. Васильева</i>	
Разработка математической модели процесса алкилирования бензола этиленом.....	286
<i>К.А. Васючка, И.О. Долганова, И.М. Долганов</i>	
Автоматизированная параметризация моделей физико-химических систем в среде многоуровневого компьютерного моделирования «МАРС»	288
<i>Т.В. Ганджа, С.А. Панов</i>	
Моделирование реакционно-ректификационной колонны синтеза этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ)	289
<i>К.Э. Гарсия Серпас</i>	
Оптимизация процесса конверсии коксогенных структур на катализаторе риформинга путем регулирования мольного соотношения хлороводород/вода	291
<i>П.А. Глик, В.А. Чузлов</i>	
Этапы моделирования процесса гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья	292
<i>П.А. Глик</i>	
Прогнозирование выхода продуктов с установки каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья	293
<i>А.А. Горбунова, Л.Н. Лоскутова, Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева</i>	
Получение жидких углеводородов из попутных нефтяных газов C ₃ -C ₄ на цеолитсодержащих катализаторах.....	295
<i>С.Н. Джалилова, Д.С. Мигачева</i>	
Анализ и оптимизация теплообменного оборудования	296
<i>А.А. Доброва, А.К. Ильчибаева</i>	
Исследование процесса низкотемпературной сепарации газа на математической модели	297
<i>И.М. Долганов, Р.Ф. Хосоенова, Н.А. Чиркина</i>	
Моделирование процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора.....	298
<i>А.С. Дорошенко</i>	
Гидрогенизация антрацена в присутствии композитных катализаторов.....	299
<i>А.М. Дюсекенов, Ж.С. Ахметкаримова, А.Т. Ордабаева, Ж.Х. Мулдахметов, М.С. Остапенко</i>	
Моделирование изоэнтропийной технологии в схеме промысловой подготовки газа	300
<i>В.О. Елшин</i>	
Моделирование кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном катализаторе	301
<i>Е.В. Ефремова, М.М. Григорьева</i>	
Применение хроматографических методов к анализу дизельных топлив – поликомпонентных смесей органических соединений	302
<i>В.Г. Жатухаев</i>	
Анализ мониторинговых данных работы колонны стабилизации на установке каталитической депарафинизации	304
<i>И.В. Зырянова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина</i>	
Математическое моделирование процесса изомеризации на ПНХЗ	305
<i>Р.М. Ильчубаева, В.А. Чузлов, Г.Ж. Сейтенова</i>	
Разработка методов расчета эксплуатационных свойств моторных топлив	306
<i>А.М. Карпова, Ч.А. Батоева</i>	
Повышение эффективности процесса компаундирования товарных бензинов.....	307
<i>О.А. Касьянова, И.М. Долганов</i>	

Термохимическая переработка смеси гудрона и первичной каменноугольной смолы в атмосфере коксового газа.....	308
<i>С.В. Ким, Г.Г. Байкенова, М.И. Байкенов</i>	
Анализ показателей работы катализаторов на установке риформинга АО «Ачинского НПЗ ВНК»	309
<i>М.Д. Кириллова</i>	
Расчет октановых чисел компонентов моторных топлив с учетом неаддитивности данной характеристики.....	310
<i>М.С. Костень, М.В. Киргина</i>	
Расчет оптимального расхода серы на сжигание с использованием математической модели процесса сульфирования линейных алкилбензолов для повышения ресурсоэффективности процесса	312
<i>А.А. Крутей, И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина</i>	
Моделирование реактора гидроочистки с псевдоожиженным слоем катализатора	313
<i>М.С. Курзаева, А. Татаурциков</i>	
Исследование ультрадисперсных порошков железа в качестве катализаторов для синтеза Фишера-Тропша	314
<i>Л.А. Лисовская</i>	
Оптимизация условий ведения процесса гидродепарафинизации с помощью нестационарной математической модели	315
<i>А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Францина</i>	
Расчет теплового эффекта горения дизельного топлива с учетом требуемых эксплуатационных характеристик	316
<i>М.В. Майлин, Е.В. Францина, Н.С. Белинская</i>	
Результаты комплексной физико-химической обработки высокопарафинистой нефти.....	318
<i>Н.С. Мельник, Ю.В. Лоскутова, В.В. Лоскутов</i>	
Разработка методики определения октанового числа углеводородных смесей.....	319
<i>А.С. Меховникова, О.А. Чередниченко</i>	
Исследование низкотемпературных свойств дизельного топлива	320
<i>Г. Мягмарсурэн</i>	
Исследование пригодности торфов месторождения «Кутюшское» для медицинских целей.....	321
<i>Н.Ю. Никитина</i>	
Разработка компьютерной моделирующей системы для цеолитной технологии получения этилбензола.....	322
<i>К.Х. Паппел, А.А. Гавриков, И.О. Долганова</i>	
Моделирование процесса низкотемпературной сепарации газа для повышения эффективности работы технологической установки.....	323
<i>М.О. Писарев, И.М. Долганов, Е.Н. Сизова, И.О. Долганова</i>	
Исследование и моделирование колонны отдувки метанола в технологии промышленной подготовки газа.....	324
<i>Е.Р. Покоев</i>	
Влияние механических и физических воздействий на состав гудрона	326
<i>М.К. Рявкина, М.А. Дучко, Д.И. Чуйкина</i>	
Исследование влияния рецептур смешения на свойства получаемого бензина.....	327
<i>Е.В. Свиридова, М.В. Киргина</i>	
Оптимизация процесса компаундирования товарных бензинов.....	328
<i>А.А. Солопова, И.М. Долганов</i>	
Оценка влияния состава сырья каталитического крекинга и активности катализатора на выход светлых фракций и кокса	329
<i>В.И. Стебенева, Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова</i>	

Моделирование промышленного синтеза октаноповышающих добавок в среде Aspen HYSYS	331
<i>К.Э. Сухачева</i>	
Получение метано-водородной смеси каталитическим разложением метана на биметаллических катализаторах	332
<i>С.Е. Тонкодубов, М.В. Архипова, М.В. Попов</i>	
Влияние индия на адсорбционные и каталитические свойства Pt/Al ₂ O ₃ /In–Cl катализаторов риформинга	333
<i>В.Ю. Трегубенко, К.В. Веретельников, Е.А. Белопухов</i>	
Разработка компьютерной моделирующей системы процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом дезактивации катализатора	334
<i>А.С. Ушаков, И.О. Долганова, И.М. Долганов</i>	
Оптимизация работы установки получения олефинов путем определения рекомендуемого режима подачи воды в промышленный реактор	336
<i>К.О. Фефелова</i>	
Получение высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах	337
<i>И.С. Хомяков, Т.А. Герасина, Д.М. Чухлеб</i>	
Превращение легкого углеводородного сырья в процессе «цеоформинг»	338
<i>И.С. Хомяков, Т.А. Герасина</i>	
Исследование и моделирование активности цеолитного катализатора	339
<i>О.А. Чередниченко, А.С. Меховникова</i>	
Исследование влияния содержания ароматики в сырье сульфирования на эффективность процесса с использованием компьютерной моделирующей системы.....	340
<i>А.В. Шандыбина, И.О. Долганова</i>	
Расчет стадии окислительной регенерации катализатора крекинга с применением математической модели процесса.....	342
<i>Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева</i>	
Учёт влияния деэмульгатора при моделировании процесса разрушения водонефтяных эмульсий	343
<i>М.Е. Щетинина, К.В. Золотухина</i>	
Термодинамика процесса эпоксилирования биодизеля	344
<i>С.А. Юдаев, И.О. Долганова</i>	
СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	346
Исследование системы РЗЭ(OH) ₃ –NH ₄ Cl при нагревании.....	346
<i>Д.В. Акимов, О.А. Сологубова</i>	
Получение нанопорошков оксида иттрия термическим разложением прекурсоров для лазерной керамики	347
<i>А.Б. Арзманова, Е.А. Данилова</i>	
Измерение микроконцентраций фторид-ионов потенциометрическим методом в технологических водах АЭС.....	348
<i>Я.Е. Баженова</i>	
Флотационное дообогащение бериллийсодержащих концентратов	350
<i>С.В. Букоткин</i>	
Получение европия и иттрия из отходов производств люминофоров с использованием методов жидкостной экстракции	351
<i>С.А. Василенко, О.Ю. Сайкина</i>	
Неклассическое получение титана.....	352
<i>А.Ю. Гартман</i>	
Исследование процесса экстракционного выделения тория и РЗЭ из монацита	353
<i>Е.К. Грачев, В.М. Илекис, Ю.А. Яблокова, А.В. Муслимова, П.Б. Молоков</i>	

Особенности взаимодействия между частицами в гидрозолях на основе кислородосодержащих соединений редкоземельных элементов.....	354
<i>И.В. Деркачева, К.А. Малышева, А.Г. Васин, В.С. Макулова, И.А. Белова, Е.Д. Кузнецова</i>	
Исследование взаимодействия бромидных комплексов меди с металлическим серебром.....	356
<i>М.Ф. Джаббарова</i>	
Градуировочные характеристики флуоресценции урана в водном растворе.....	357
<i>С.П. Дубровка</i>	
Переработка бериллийсодержащих материалов растворами фторида и гидрофторида аммония.....	358
<i>С.К. Дурбаева, К.А. Моргунова</i>	
Автоклавное содовое выщелачивание вольфрама из минерального сырья.....	359
<i>А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Ю.В. Передерин, А.Ю. Велижанский</i>	
Изучение скорости растворения покрытий TiON в модельных биологических жидкостях.....	360
<i>Е.В. Ефимова, Л.А. Леонова, Е.Л. Бойцова</i>	
Использование иодида алюминия для аффинажа редких элементов.....	361
<i>С.О. Закроев</i>	
Способ вскрытия редкометалльного бериллийсодержащего сырья.....	363
<i>Ю.А. Захарова, О.И. Мишукова, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин</i>	
Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей церия, синтезированных в кислой среде.....	364
<i>Н.К. Иванова, Д.В. Харламова, А.О. Штында</i>	
Исследование применимости титриметрического анализа фтор-иона в растворах фторсодержащих солей.....	365
<i>В.С. Кононенко</i>	
Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ методом солевого гидролиза.....	366
<i>П.В. Корнев, М.В. Мاستрюков</i>	
Получение и исследование структуры гидрида и фторида диспрозия.....	367
<i>Я.В. Кучукова</i>	
Выбор полирующего травителя для металлического титана.....	368
<i>Л.А. Леонова, У.В. Павлюк</i>	
Исследование взаимодействия гидроксида лантана с хлоридом аммония при нагревании.....	370
<i>С.В. Литовкин, К.В. Обмуч</i>	
Исследование реологических свойств гидрозолей на основе кислородсодержащих соединений редкоземельных элементов.....	371
<i>В.С. Макулова, К.А. Малышева, И.А. Белова, А.Г. Васин, И.В. Деркачева, Е.Д. Кузнецова</i>	
Выбор оптимальных параметров производства керамического МОКС-топлива.....	372
<i>М.С. Малышев</i>	
Извлечение серебра из азотнокислых технологических продуктов радиохимического производства.....	373
<i>В.А. Малышева</i>	
Способ получения гидроксида бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$) из тетрафторобериллата аммония.....	375
<i>Л.Н. Малютин</i>	
Выщелачивание титаномагнетитовых руд фторидом аммония.....	376
<i>Р.О. Медведев, В.В. Орлов</i>	
Применение твердофазного катализатора для выделения палладия из продуктов радиохимической переработки ОЯТ.....	377
<i>И.А. Меркулов, А.Ю. Жабин, С.И. Смирнов, Е.В. Апалькова, Г.А. Апальков</i>	
Потенциометрический способ определения концентрации литий-ионов в водных растворах.....	378
<i>С.М. Мочалова</i>	

Алгоритм дозирования теплоносителя для системы управления аппаратом десублимации производства UF ₆	380
<i>А.В. Николаев, Н.С. Криницын</i>	
Исследование вскрытия диураната натрия хлоридом аммония.....	381
<i>И.А. Пивоваров</i>	
Разделение тория и урана при их сорбции из водных растворов.....	382
<i>И.Р. Подойников, М.Э. Кондрашин</i>	
Исследование процесса получения гидридов лигатур на основе редкоземельных элементов.....	383
<i>А.В. Полянская, Е.Ю. Карташов, В.А. Пронин</i>	
Исследование продуктов фотолиза водных растворов тиосульфата бария	384
<i>Е.А. Попова</i>	
Расчет толщины проплавляемой мембраны для слива расплава Nd-Fe-B в кристаллизатор.....	385
<i>В.А. Пронин, А.В. Полянская, В.О. Андросов</i>	
Исследование вскрытия пиритных огарков соляной кислотой	387
<i>А.А. Смороков</i>	
Исследование процесса взаимодействия KBrF ₄ с металлическим иридием.....	388
<i>К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев</i>	
Влияние концентрации изопропилового спирта на электропроводность растворов йодида серебра	389
<i>В.Д. Супруненко</i>	
Зависимость сорбции вольфрамат-ионов от кислотности среды	390
<i>М.В. Супруненко</i>	
Методика вскрытия флюоритовых руд с помощью кислот.....	391
<i>М.А. Убугунов</i>	
Термодинамическое моделирование процессов реконверсии обеднённого гексафторида урана.....	392
<i>Е.А. Царёва, К.А. Соловьева, В.И. Соболев</i>	
Определение формы фторидного комплексного иона вольфрама, сорбирующегося на анионите АВ-17-8	393
<i>С.Н. Чегринцев, В.С. Кононенко</i>	
Исследование способа выщелачивания продуктов фторирования вольфрамсодержащего сырья при изменении кислотности среды	394
<i>Т.В. Чернова</i>	
Аммонийное выщелачивание вольфрамсодержащего продукта, полученного с использованием фтораммонийной технологии	395
<i>Ю.П. Шестакова, А.Ю. Эдокова</i>	
Исследование процесса ионообменной сорбции вольфрамат-иона на смоле АВ 17-8.....	396
<i>А.Ю. Эдокова, Ю.П. Шестакова</i>	
Редкоземельные элементы в черносланцевых рудах	397
<i>С.Б. Юлусов</i>	
Электролитическое осаждение никелевых сплавов с тугоплавкими редкими металлами	399
<i>Ж.Е. Яхияева, С.К. Килибаева, А.Н. Алтенова</i>	
СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....	401
Применение ряски (<i>Lemna minor</i>) для очистки сточных вод из метантенка	401
<i>А.А. Аль Кассаб, Г.А. Шевченко</i>	
Способы модификации целлюлозосодержащих нефтесорбентов.....	402
<i>Т.А. Гесс, А.В. Егошина, Е.А. Жидкова, Д.Ю. Попова, О.П. Маркушенко</i>	

Рациональная переработка золошлаковых отходов	403
<i>Б.Д. Гимаев</i>	
Сорбционная очистка воды от красителей.....	405
<i>А.В. Егошина, Н.А. Саввина, Д.А. Ваняшин</i>	
Исследование свойств и содержания ценных компонентов в золах уноса тепловых электростанций Южно-Африканской Республики	406
<i>В.А. Желнорович, М.С. Полонский</i>	
Влияние микроволнового поля на деминерализацию бурого угля в кислой среде	407
<i>Г.Ж. Карипова, А.Ж. Ауелбекова, Ж.Б. Сатпаева, А.Е. Аринова, А.Б. Татеева</i>	
Утилизация полимерных отходов на основе полилактида	408
<i>Н.Л. Килин, К. Кимбаев, М.С. Минусенко, А.Д. Крошечкин</i>	
Извлечение микробиологических загрязнений из водных растворов при использовании наноструктурного фильтровального материала	409
<i>И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, Е.С. Сыромотина</i>	
Брикетиrowание угольно-шламовой смеси с древесной опилкой.....	410
<i>А.Б. Мукашев, М.С. Остапенко, Ж.Б. Сатпаева, А.Е. Аринова, Г.Ж. Карипова, А.Ж. Исаева</i>	
Гуминовый сорбент для очистки сточных вод от тяжелых металлов, полученный на основе комплексного использования сапропеля	411
<i>Д.С. Платонова</i>	
Процесс жидкофазного обезвреживания пестицида гранозан.....	413
<i>А.К. Посвященная</i>	
Степень загрязнения поверхностных вод Самарской области в районе выпуска сточных вод в зимний период	414
<i>Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, В.В. Сучков, А.К. Сергеев</i>	
Перспективы рационального использования попутного нефтяного газа (ПНГ) в рамках «Зеленой экономики» в шельфе Арктических морей	415
<i>К.В. Скирдин</i>	
Сорбционное концентрирование Cd (II) и Pb (II) в виде комплекса с унитиолом с последующим определением атомно-абсорбционным методом	416
<i>А.А. Степанов, С.Л. Дидух</i>	
Исследование каолина Полетаевского месторождения для получения шамота.....	417
<i>К.О. Степанова</i>	
Грануляция кремнесодержащих отходов производства с минеральным вяжущим веществом	419
<i>Л.С. Сумарокова, Ф.Л. Капустин, В.М. Уфимцев</i>	
Окислительная деструкция нитро-производных фенола.....	420
<i>Е.В. Сухорослова</i>	
Состояние почвенного горизонта на территории промышленной зоны нефтеперерабатывающего предприятия.....	421
<i>В.В. Сучков, Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, Д.С. Тупикова</i>	
Очистка воды от ионов тяжёлых металлов при помощи отходов станции обезжелезивания подземных вод.....	422
<i>Е.С. Сыромотина, Е.В. Плотников, И.В. Мартемьянова</i>	
Миграция радионуклидов в природных водах бывшего Семипалатинского испытательного полигона в различных формах нахождения.....	423
<i>А.С. Торопов</i>	
Использование сорбентов на основе лигнина для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод	424
<i>Е.А. Чернышева</i>	

Рациональное использование ресурсов на объектах управления подготовки нефти и газа	426
<i>Е.А. Чистяков</i>	
СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ	428
Software for control and planning the production of diesel fuels.....	428
<i>A.A. Altynov, I.A. Bogdanov, M.V. Kirgina</i>	
Development of trade gasoline blends.....	429
<i>B.K. Amatova, M.V. Kirgina</i>	
Studying of raw materials composition and process temperature on the production of diesel fuel of different grades.....	430
<i>A.A. Berdnikova</i>	
Mechanical and physical properties of norbornene-based colymers	431
<i>O.O. Bragina</i>	
Exergy analysis of multicomponent distillation	432
<i>V. Bryl, A. Sabiyev</i>	
Improving the benzene alkylation catalyst performance with use of computer modeling system.....	433
<i>I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina</i>	
Gas-phase catalytic oxidation of 4-methylpyridine	434
<i>A.M. Imangazy, S.O. Bilalova, G.S. Zhexen</i>	
Synthesis of multifunctional modified particles of zerovalent iron using diazonium salts.....	436
<i>V.V. Kurtukov, A.S. Shvyrkova, S.S. Vlasov</i>	
Synthesis of lactic esters.....	437
<i>Y.B. Lugovskaya, Y.E. Poharukova</i>	
Evaluation of catalyst deactivation degree at the industrial dewaxing units using the method of mathematical modelling	438
<i>A.S. Lutsenko, N.S. Belinskaya, E.V. Frantsina</i>	
Synthesis of oxidizing reagents based on 2-iodobenzenesulfonic acid	439
<i>I.A. Mironova</i>	
Design of experiments as an instrument for development of ceramics with tailored properties.....	441
<i>E.E. Nazarov, O.I. Rodimov, N.A. Makarov, M.A. Vartanyan</i>	
Development of mathematical model of catalytic cracking taking into account the irreversibility criterion of reactions	442
<i>G.Y. Nazarova, T.A. Shafran, V.I. Stebeneva, Ch.S. Protsenko</i>	
Comparative evaluation of different radical initiators, used for production of graft copolymers, based on atactic polypropylene	443
<i>M.S. Polonskiy, V.A. Zhelnorovich, R.A. Kotomkin</i>	
Synthesis and properties of polymers and copolymers based on N-carbamylmaleimide.....	445
<i>V.A. Pylev, V.E. Pavlov, I.A. Kartashov</i>	
Modification of natural petroleum adsorbent Sphagnum Dill	446
<i>O.V. Rotar, V.G. Rotar, T.A. Gess, A.A. Iskrizhitsky, D.S. Vorobiev</i>	
Effect of solution ultraviolet radiation on the process of hydrogen electrooxidation of electrolytic residue with palladium	448
<i>Z.K. Sabitova</i>	
Reactions of aromatic iodine compounds towards alkali and alkaline earth metal tetrafluorobromates	449
<i>M.A. Samakbaeva</i>	
Methane from industrial wastes as fuel for rockets of the future.....	450
<i>T.K. Samatov</i>	

Synthesis of modified aromatic petroleum resins.....	451
<i>E.A. Savrasova, M.V. Starovoyt</i>	
New method of diaryliodonium salts synthesis by oxidizing reagent Oxone	452
<i>A.E. Shmidt</i>	
Efficiency evaluation of catalytic refotming in the study of feedstock composition with the use of mathematical model	453
<i>M.V. Vinidiktova</i>	
СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	455
Влияние органобентонита на физико-механические свойства полидициклопентадиена.....	455
<i>Н.А. Байкова</i>	
Синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетата	456
<i>А.Р. Бейсенбаев, Н.А. Смирнова</i>	
Влияние добавок углеродных материалов на свойства эпоксидных композитов.....	457
<i>И.С. Бердюгина, А.Г. Баннов</i>	
Свойства полифениленсульфида модифицированного функционализированным эластомером.....	458
<i>В.В. Битт, А.И. Ермилова, О.Б. Ушакова</i>	
Реокинетика сополимеризации диметилвых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты и норборнендикарбоксимидов.....	459
<i>О.О. Брагина</i>	
Интенсификация процесса выделения изобутилена полимеризационной чистоты дегидратацией трет-бутилового спирта.....	461
<i>Д.А. Бурмистров, Ф.А. Байгузин, М.П. Филина</i>	
Использование семикарбазида для получения сшивающих агентов на основе дициклопентадиена	462
<i>Л.Е. Великоречина</i>	
Металлокомпозиты сополимеров анилина с п-анизидином как электрокатализаторы в гидрировании органических соединений	464
<i>Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева</i>	
Трибологические характеристики композиций полидициклопентадиена – СКЭПТ-30	465
<i>Д.Ю. Герман</i>	
Синтез новых мономеров для ROM-полимеризации.....	466
<i>Р.Р. Даянова, Н.П. Никонова</i>	
Модификация полилактида бифункциональными соединениями.....	467
<i>Д.Н. Дегтярев</i>	
Исследование полиферрофенилсилоксана и продуктов термической обработки физико-химическими методами	469
<i>А.Н. Драньков, Е.А. Токарь, И.В. Земченко</i>	
Получение этилового эфира из полилактида.....	470
<i>Е.А. Ермакова, Ю.Е. Похарукова</i>	
Прогнозирование работоспособности полимерных композиционных материалов на основе полиамида-6.....	471
<i>А.И. Ермилова, О.Б. Ушакова, Е.В. Калугина</i>	
Каталитический термолиз полимерных отходов на основе полилактида.....	472
<i>Я.Е. Ермолаев, И.А. Прокудин</i>	
Применение гелей на основе метакриловых сополимеров с частицами Al_2O_3 для очистки поверхности стекла	474
<i>С.В. Загарская</i>	

Синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбонимида-N-изопропил ацетата	475
<i>Л.Е. Захлюпа, Н.А. Смирнова</i>	
Окисление алифатических нефтеполимерных смол пероксидом водорода	476
<i>Р.О. Карташов</i>	
Получение норборненимидов и их полимеризация.....	478
<i>Т.А. Климова</i>	
Технология получения полипропилена	479
<i>А.Е. Колесников</i>	
Самоорганизация полимерных сеток в интергелевой системе полиакриловая кислота – поли-4-винилпиридин при сорбции ионов неодима	480
<i>Р.Г. Кондауров, Г.К. Ескалиева, С.А. Хакімжанов</i>	
Принтерная печать полимерных полупроводниковых материалов	481
<i>А.Е. Курцевич, А.В. Одод, Г.Ю. Назарова</i>	
Исследование процесса образования норборненовых производных триметоксисилана по реакции Дильса-Альдера	482
<i>Н.О. Кухленкова</i>	
Синтез гликолида из водного раствора гликолевой кислоты	483
<i>А.Е. Лукьянов</i>	
Окисление ароматических нефтеполимерных смол моноэтанолмином	484
<i>И.А. Лыжина</i>	
Влияние частиц стронцийсодержащего гидроксиапатита на морфологию полимерных 3-Д скэффолдов, полученных методом электроформования.....	486
<i>Е.В. Мельник, М.А. Сурменова, С.Н. Городжа</i>	
Гидроизоляционные и антикоррозионные свойства битумно-смоляных покрытий на основе модифицированных нефтеполимерных смол	487
<i>Нгуен Ван Тхань</i>	
Синтез и свойства полимеров и сополимеров на основе замещенных малеинимидов.....	488
<i>В.Е. Павлов, В.А. Пылев, И.А. Карташов</i>	
Модификация атактического полипропилена малеиновым ангидридом	489
<i>А.С. Пименова, И.Н. Сбитнев, В.Е. Капрелев</i>	
Использование битумно-смоляных композиций на основе ароматических нефтеполимерных смол.....	491
<i>Ю.Р. Попова, Нгуен Ван Тхань</i>	
Битумно-смоляные композиции на основе окисленных нефтеполимерных смол.....	492
<i>Т.А. Прокопьева, Нгуен Ван Тхань</i>	
Физико-механические свойства сополимеров дициклопентадиена и диметилвых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты	493
<i>Н.М. Прокудина, Д. Герман, Г.С. Боженкова</i>	
Характеристики горючести эпоксидных композитов, наполненных терморасширенным графитом	494
<i>А.Е. Пронина, И.С. Бердюгина, А.Г. Баннов</i>	
Влияние хлорированного поливинилхлорида на термические свойства полидициклопентадиена	496
<i>Та Куанг Кыонг</i>	
Нефтеполимерные смолы как стабилизатор водомасляной эмульсии	497
<i>М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, Д.В. Фисенко</i>	
Окисление нефтеполимерных смол и применение их в стабилизации эмульсий	498
<i>Д.В. Фисенко</i>	
Получение и свойства обработанных моноэтанолмином окисленных нефтеполимерных смол.....	499
<i>Л.Р. Хаялиева</i>	

Особенности формирования пор в пленках полиэтилентерефталат при облучении высокоэнергетическими протонами и α -частицами	500
<i>С. Чинзориг, А.Г. Мацымоха, В.В. Сохорева</i>	
СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....	502
Рационализация вторичных отходов производства стекла путем их переработки	502
<i>А.О. Видеркер</i>	
Получение биоинспирированных имплантатов методом 3д-печати.....	503
<i>А.С. Гага</i>	
Влияние муки на свойства хлеба.....	504
<i>Р.И. Ганиев</i>	
Исследование процесса модификации частиц пигментного диоксида титана, полученного фторидным способом	505
<i>Л.А. Головина</i>	
Исследование воды из источника Итигэлова «Улзыта аршан».....	507
<i>А.А. Голубева</i>	
Проверка качества дизельного топлива	508
<i>Ф.Э. Дайнатович, И.Д. Лябогор, М.Б. Кадлубович</i>	
Сорбционные свойства известковых пород	509
<i>П.Д. Екимов, Н.В. Тихонова, А.М. Нуриева</i>	
Карбонаты в жизни нашей планеты и в человеческом обществе	510
<i>А.В. Казанцев</i>	
Титриметрический и вольтамперометрический методы определения аскорбиновой кислоты	511
<i>Н.А. Карташова, Р.Р. Гайфуллин</i>	
Переработка вторичного полимерного сырья на основе полилактида	512
<i>Е.В. Киселёв</i>	
Сравнение технологий синтеза лактида	514
<i>П.И. Кокорина, Е.И. Пащук, А.Е. Лукьянов</i>	
Изучение влияния условий на скорость замерзания воды	515
<i>Д.В. Костюкова</i>	
Новый подход к синтезу индазола через арендиазоний трифторметансульфонаты	516
<i>А.А. Кузнецов</i>	
Получение токопроводящего клея	517
<i>М.А. Кузьменко</i>	
Вторичное использование полипропилена.....	518
<i>А.В. Липеев, Н.С. Гончарова</i>	
Выделение эфирных масел из растительного сырья.....	520
<i>Е.В. Лысакова</i>	
Изучение целесообразности использования бутилированной воды вместо водопроводной	521
<i>И.Е. Масловская</i>	
Исследование качества воды озера Ботаническое, расположенного на территории дендрологического парка Сибирского ботанического сада	522
<i>Ю.С. Матвеева</i>	
Благородные металлы: свойства и применение	523
<i>В.С. Медведева</i>	
Синтез производных бициклических бисмочевин, обладающих сорбционной активностью.....	525
<i>М. Мейрамова, А. Амиркулова</i>	

Синтез и применение новых производных гликолурила в качестве электрохимических сенсоров для определения общего холестерина	526
<i>Мураткызы Аруна, Тажикенова Зарина</i>	
Исследование качества вишневого сока	528
<i>С.Е. Патласова</i>	
Деградация полилактида в щелочных растворах	529
<i>А.Н. Перминова, А.С. Побежимова, А.Е. Лукьянов</i>	
Изучение эффективности разных способов получения кислорода в школьной лаборатории	530
<i>А.А. Петрунина</i>	
Качество бензина в Таштагольском районе	531
<i>Д.С. Попеляев</i>	
Пеностекольный материал из золошлаковых отходов	532
<i>А.С. Примаков</i>	
Определение дротаверина в таблетках различных производителей	534
<i>Р.Р. Рахимов</i>	
Сравнение природных и синтетических красителей	535
<i>В.И. Ромашова</i>	
Изучение защитных свойств зубных паст	536
<i>В.П. Селиванов</i>	
Железо – удивительный металл	537
<i>С.А. Ситников</i>	
Неорганические соединения в роли пигментов	539
<i>С. Струганова</i>	
Исследование содержания нитратов в овощах.....	540
<i>М.В. Сулова</i>	
Влияние нефтяного загрязнения на состав и содержание н-алканов в воде и торфе	541
<i>К.А. Тетерина</i>	
Модификация методики поликонденсации молочной кислоты	542
<i>А.Г. Уварова, А.С. Килинчук, А.Л. Зиновьев</i>	
Исследование возможности применения сорбентов для очистки сточных вод от синтетических красителей	544
<i>А.И. Фомина, М.Ю. Гринкевич</i>	
Сравнение современных и тривиальных моющих средств для посуды	545
<i>Н.А. Чернышева</i>	
Изучение состава снега методом биотестирования	546
<i>А. Шепета</i>	
Определение количественного содержания глутамата натрия в продуктах питания	547
<i>С.Ю. Юсубова</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	549

Секция 1

Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКОГО ТОПЛИВА В НИТРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

П.В. Аксютин

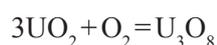
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин

ФЯО ФГУП Горно-химический комбинат
662972, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

На сегодняшний день в Российской Федерации стратегическим направлением в области обращения с ОЯТ является развитие технологии переработки и замыкания ядерного топливного цикла.

Наиболее успешным и технологически приемлемым способом извлечения топлива из оболочек и удаления из него летучих компонентов является операция термохимического окисления твердотопливной композиции, которая заключается в переводе керамической структуры диоксида урана в аморфную закись-окись. Суммарная реакция этого процесса описывается уравнением:



При этом данная реакция количественно протекает в атмосфере кислорода в диапазоне температур 500–600 °С [1].

Этот способ позволяет количественно удалить из обрабатываемого материала и впоследствии локализовать тритий и радиоактивные изотопы углерода и йода. Однако данный способ не лишен недостатков. При высоких температурах происходит спекание твердофазной композиции, что приводит к запираанию топлива в оболочке, и окисление циркониевой оболочке, что в дальнейшем приводит к образованию межфазных взвесей. Формируются интерметаллидные включения с платиноидами различного состава, что приводит к обогащению осадков по рециклируемым компонентам при проведении операции растворения.

Все вышесказанное стимулирует к поиску

подходов по оптимизации процесса термохимической обработки ОЯТ в части снижения температурных режимов и поиска альтернативных окислительных сред [2, 3].

Целью данной работы являлась экспериментальная проверка возможности термохимического окисления диоксида урана керамического качества, заключенного в циркониевую оболочку, с использованием дополнительного окислительного агента.

Изучение процесса термохимической обработки ОЯТ проводили с использованием, в качестве имитатора, фрагментов необлученных ТВЭЛ длиной 30–60 мм полученных рубкой на устройстве гильотинного типа. Величина замятия торцов фрагментов не превышала 50 %.

Для проведения экспериментов использовали аппарат-реактор печного типа горизонтального исполнения. Аппарат имел горизонтальную ось вращения внутреннего контейнера, по торцам находились штуцеры для ввода и вывода газовой фазы, на внутренней части контейнера были установлены небольшие выступы, для увеличения механоактивации процесса.

Температуру процесса выдерживали в диапазоне 300–450 °С [3], поток газовой фазы в аппарате-реакторе соответствовал ламинарному режиму. Реакционную газовую смесь получали путем смешения диоксида азота и потока кислорода, насыщенного парами воды. Поток диоксида азота получали путем испарения его из термостатируемой дозирующей емкости. В ходе исследований проводили подбор оптимального

соотношения реагентов в смеси для использования в последующих экспериментах.

В результате термохимического окисления получили во всех случаях не пылящий порошок чёрного цвета, полностью отделенный от оболочек. Фракционный состав полученного материала определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMU, при этом 99 % масс. составляла фракция 2–6 мкм. По результатам гравиметрического анализа, полученный

порошок соответствовал брутто формуле U_3O_8 .

Признаков формирования окисленного слоя на поверхности циркониевых оболочек визуально отмечено не было.

Из результатов исследовательской работы можно сделать вывод о возможности применения данного способа термохимического окисления для обработки фрагментов топлива реального состава.

Список литературы

1. В.И. Безносюк и др. // *Радиохимия*, 2007.– Т.49.– №4.– С.334–338.
2. В.В. Бондин и др. // *Радиохимия*, 2008.– Т.50.– №3.– С.218–220.
3. Патент US 8574523 B2 от 05.11.2013.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦОСодержаЩЕГО СыРЬЯ РАЗНЫХ РЕГИОНОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БЕСЦВЕТНОГО СТЕКЛА

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 производстве строительных материалов третью часть стоимости готовой продукции составляют затраты на добычу минерального сырья и подготовку минерально-сырьевой базы. Для развития производства строительных материалов, в том числе стекла, необходимо опережающее развитие минерально-сырьевой базы отрасли. Данной темой сегодня занимаются многие исследователи [1, 2]. Внедрение местного сырья в стекловарение позволяет снизить себестоимость выпускаемой продукции за счет снижения стоимости стекольной шихты, а также иногда за счет интенсификации стекловарения.

Целью работы является изучение возможности использования местного сырья в производстве тарного и строительного (листового) стекла с высоким светопропусканием.

Для исследований был выбраны составы стекла марки БТ-1 и термополированного стекла (табл. 1).

В данной работе используются местные сырьевые материалы для стекловарения: кварцевый песок второго Каменск-Уральского место-

рождения и кварцевый песок (п.г.т. Торковичи Ленинградской области), известняк Сосновского месторождения, доломит (ГОК Крылосово, г. Первоуральск), полевошпатовый концентрат (ПШК) Вишневогорского ГОК. Также используется сода кальцинированная (г. Березники), сульфат натрия (ОАО «Волжский Оргсинтез»).

Было синтезировано около 20 образцов с комплексной добавкой обесцвечивателей. В качестве обесцвечивателей в экспериментах с разной шихтой мы используем оксиды церия и калия [3].

Важно отметить, что одним из важных показателей качества стеклянных изделий является коэффициент светопропускания. Результаты измерений показали, что для образцов с содержанием SeO_2 – 0,5% и K_2O – 0,5% (Каменск-Уральский песок) и с SeO_2 – 0,5%, K_2O – 1,0% (песок Ленинградской области) обоих составов наблюдается самое высокое светопропускание: 90 и 92%, соответственно. Необходимое количество обесцвечивателей для указанных шихт составило: SeO_2 – не менее 0,5% и K_2O – 1,0%,

Таблица 1. Состав стекла, % масс

Состав	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	SO_3
Тарное стекло (БТ-1)	71,0	2,5	10,0	2,0	14,0	0,5
Термополированное стекло	73,0	1,0	8,6	3,6	13,5	0,3

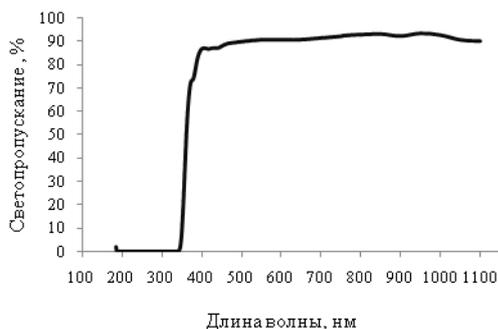


Рис. 1. Спектральная кривая светопропускания образца с содержанием обесцвечивателей CeO_2 – 0,5%, K_2O – 1,0% (песок Ленинградской области) марки БТ-1

чтобы заметно улучшить качество готового продукта.

Список литературы

1. Павлушкина Т.К. // Научно-технический отчет, 2013.– 53 с.
2. Гербер Д.В. // Стекло и керамика, 2014.– №5.– С.10–14.
3. Альбаева И.И., Власова С.Г. // Стекло и керамика, 2016.– №10.– С.10–14.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОФИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО АЭРОГЕЛЯ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Т. Бахия^{1,2}, Р.Х. Хамизов²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119234, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 73, rbakhia@list.ru

²Научно-исследовательский центр АО НПП «Радий»
125315, Россия, г. Москва, ул. Часовая 28

Аэрогели – высокопористые материалы (сегодня лучшие показатели пористости достигают 99,9%) с низким значением плотности и высоким показателем удельной площади поверхности, обладающие также хорошими сорбционными свойствами. Аэрогели из графена и углеродных нанотрубок обладают еще и электропроводностью, что приводит к тому, что данный материал может использоваться в упругих и гибких проводниках, проводящих полимерных композиционных материалах, для адсорбции органических веществ, в том числе, для решения экологических проблем, в суперконденсаторах, аккумуляторах, а также – в установках для опреснения воды (Capacitive Deionization (CDI)) [1].

В связи с этим целью нашей работы является получение электропроводящего гидрофильного и высокопористого материала, который сможет применяться в ячейках для опреснения воды.

Результаты экспериментов позволяют сделать вывод о возможности использования местного сырья Уральского региона и кварцевого песка Ленинградской области с выбранным комплексным обесцвечивателем, а именно: с калиевой селитрой и оксидом церия, для производства стеклянных изделий.

Таким образом, проведенные исследования показали, что данный метод обесцвечивания, дополняя имеющиеся сведения, дает высокие показатели по светопропусканию и может быть востребована именно сегодня, когда возросли требования к прозрачности стекла. Следует отметить, что добавка выбранных обесцвечивателей улучшает выработочные свойства стекла.

Задачи: 1) Анализ литературных данных по методам синтеза, а также теории и практике процессов с аэрогелями с фокусом на CDI; 2) Освоение методов синтеза оксида графена и аэрогеля, в том числе, изучение литературных данных по вопросу устойчивости суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях и подбор наиболее подходящего поверхностно-активного вещества; 3) Разработка более совершенного метода синтеза аэрогеля с заменой гидразин-гидрата на стадии восстановления оксида графена на более «зеленый» реагент; 4) Разработка методики гидрофилизация аэрогеля.

Первой частью нашей работы был синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса [2]. Синтез проводили из мелкодисперсного графита воздействием сильных окислителей. Также для улучшения диспергирования

оксида графена на последней стадии синтеза была применена мощная ультразвуковая обработка.

Улучшения растворимости углеродных нанотрубок в воде удалось добиться с использованием ультразвуковой обработки, исключив применение поверхностно-активных веществ, которые неблагоприятно повлияли на образование «скелета» конечного материала.

В ходе работы нами был использован по аналогии с оксидом графена «зеленый» метод восстановления [3] композиционного материала – парами D-глюкозы. Данный химический реактив заменил такой токсичный реагент как гидра-

зин-гидрат.

Были получены граничные значения концентраций и соотношений водных суспензий оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, при которых возможно получение высокопористого электропроводящего материала (при заданных условиях).

Одной из главных проблем была гидрофиллизация материала – без потери электронной проводимости. При обработке 10%-ым раствором азотной кислоты нам удалось получить материал – гидрофильный электропроводящий аэрогель, который является перспективным для создания ячеек для деионизации.

Список литературы

1. Yoram Oren // *Desalination*, 2008.– Vol.228.– P.10–29.
2. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour // *ASC Nano*, 2010.– Vol.4.– №8.– P.4806–4814.
3. Jinping Zhao, Songfeng Pei, Wencai Ren, Libo Gao, and Hui-Ming Cheng // *ASC Nano*, 2010.– Vol.4.– №9.– P.5245–5252.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Т.В. Белянинова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Н. Мишенина

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

Создание высокоэффективных полифункциональных генераторов излучения-люминофоров, проявляющих свечение в видимой области спектра, в настоящее время является актуальной задачей. Люминофоры, полученные на основе алюминатов кальция с активаторами люминесценции ионами редкоземельных элементов, сочетают благоприятные оптические, механические, экологические и физико-химические характеристики. Использование золь-гель технологии обусловлено высокой степенью гомогенизации прекурсоров, отсутствием экологически опасных процессов, высокой степенью чистоты конечных и промежуточных продуктов на всех стадиях синтеза.

Данная работа посвящена исследованию процессов эволюции фазообразования люминесцентной матрицы – моноалюмината кальция, полученного золь-гель методом с использованием различных оксокислот в качестве полимеризующих агентов и синтезу люминофо-

ра $\text{Ca}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$. Благодаря способности органических предельных многоосновных кислот образовывать прочные полимерные каркасы хелатообразного вида с щелочноземельными элементами в системе образуется золь с высокой интенсивностью контактов между частицами, что приводит к образованию монолитного однородного геля. В качестве полимеризующих агентов были взяты винная, лимонная и яблочная кислоты. Для синтеза моноалюмината кальция в качестве исходных веществ использовались моногидраты оксокислот, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия в мольном соотношении $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Tart}$ (H_4Cit ; H_3Mal) равно 1:2:3. Для получения конечного продукта исходные реагенты растворяли в минимальном количестве воды, полученный раствор подвергали механическому перемешиванию в течение 1,5 часа для полного протекания конденсационных и полимеризационных процессов. Золи оставляли до перехода в гель и высушивали при тем-

пературе 130 °С в сушильном шкафу в течение 6 часов. Схема синтеза представлена в работе [1]. Высушенные прекурсоры подвергали термическому воздействию в интервале температур 1000–1200 °С в течение 3 часов (скоростью нагрева 5 °/мин). Для выявления стадий формирования структуры моноалюмината кальция проводили рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, CuK α -излучение, диапазон углов 2 θ 3–100°), термический анализ (прибор для термического анализа NETZSCH STA 449 C, атмосфера – воздух, скорость нагрева 5 °/мин), ИК-спектроскопию на ИК-Фурье (спектрометре Agilent Technologies Cary 600). Исследование морфологии поверхности образцов выполняли на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5 • 10⁻² Па; камера для образца: 30–50 Па).

По результатам термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии выявлена многостадийность процесса структурообразования алюминатов кальция. Выбор полимеризующего агента влияет на температуру фор-

мирования конечной фазы, а также на степень однородности продуктов. Так, на основании термического анализа установлено, что энергетически выгодно использовать яблочную кислоту, поскольку температура формирования моноалюмината кальция 860 °С, а с использованием винной кислоты 910 °С; лимонной кислоты 900 °С. Анализ рентгенограмм показал наличие посторонних фаз в примесном количестве у всех образцов, которые исчезают при повышении температуры отжига до 1200 °С. Установлено, что наименьшее количество примесей содержит образец, при синтезе которого полимеризующим агентом являлась винная кислота.

На основании проделанных исследований был выбран оптимальный полимеризующий агент, условия синтеза и синтезирован люминофор. В качестве полимеризующего агента использовали лимонную кислоту, мольное соотношение реагентов: Ca²⁺:Eu³⁺:Al³⁺:H₄Cit равно 0,99:0,01:2:3. Полученный образец обладает свечением при длине волны равным 419 нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 370$ нм), что соответствует европию в степени окисления +2 (спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse).

Список литературы

1. Белянинова Т.В., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризую-

щих агентов // Вестник ТГУ. Химия, 2016.– №4(6).– С.65–72.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОСАМАРАТА БАРИЯ

Т.А. Блинова, М.А. Пентин, Е.В. Кошелева, Б.А. Ананченко
Научный руководитель – к.х.н., профессор кафедры, Л.А. Калинина

*Вятский государственный университет
Институт химии и экологии
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, lab230@rambler.ru*

Создание и освоение новых неорганических материалов весьма актуально, так как использование их функциональных свойств в различных областях науки и техники содействует развитию прогресса. Такие новые функциональные материалы, как сульфидпроводящая керамика, могут найти применение в составе электрохимических приборов для анализа и высокотемпературного электролиза серосодержащих газов. Известные на настоящий момент кристаллические проводники с сульфидионной проводимостью получены в результате гомогенного допирования

тиолантиноидатов щелочноземельных металлов MeLn₂S₄ полуторными сульфидами соответствующих лантаноидов [1]. Широкому применению гомогенных сульфидионных проводников препятствует достаточно высокое сопротивление (10⁶–10⁹ Ом•см).

Цель настоящей работы – получение твердых электролитов (ТЭ) с высокой проводимостью за счет гетерогенного допирования ионной соли BaSm₂S₄ полупроводниковыми сульфидами циркония и кремния.

Сложные сульфидные материалы син-

тезировали из оксидной шихты, полученной цитратно-нитратным методом [2], путем высокотемпературной реакции в потоке смеси сероуглерода с аргоном. Механоактивированные смеси $BaSm_2S_4$ и гетерогенных добавок ZrS_2 , SiS_2 спекали в инертной атмосфере при температурах 1137 К и 1327 К, соответственно. Аттестацию полупродуктов и конечной гетерогенной смеси проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu), сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6510 LV, электронного микроскопического анализа (ЭМА) на рентгеновском микроанализаторе INCA X-Max (Oxford Instruments), термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе DTG-60 в тиглях из оксида алюминия в атмосфере воздуха, рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-720 (Shimadzu). Измерение электропроводности проводили в ячейке с блокирующими графитовыми электродами как на постоянной частоте 100 кГц (измеритель иммитанса E7-20), так и методом импеданс-спектрометрии (Z-1000P, Elins). Методы РФА, ЭМА и рентгенофлуоресцентного анализа показали, что заданный элементный состав композиционных смесей $BaSm_2S_4-ZrS_2$ и $BaSm_2S_4-SiS_2$ в результате синтеза сохраняется, однако гетерогенные смеси, кроме исходных сульфидов, содержат следы новых химических соединений – $BaZrS_3$ и Ba_2Si . По данным ТГА гетерогенные

смеси устойчивы до 833–848 К, после чего сульфидный материал частично окисляется. Для композиционной смеси с сульфидом циркония на кривых ДТА наблюдается экзотермический пик при температурах 918–954 К в зависимости от состава, что подтверждает данные РФА об образовании в исходной смеси $BaSm_2S_4-ZrS_2$ нового химического соединения $BaZrS_3$. Температурная зависимость электропроводности носит линейный Аррениусовский характер для образцов обеих гетерогенных систем во всем температурном интервале устойчивости сульфидных фаз, а рассчитанные величины энергии активации характеризуют полученные композиты как смешанные ионно-электронные проводники. Изотермические зависимости электропроводности композиционной смеси $BaSm_2S_4-ZrS_2$ показали, что при введении до 0,1 мол. доли допанта электропроводность вначале снижается, а затем возрастает при добавлении от 0,1 до 0,3 мол. доли ZrS_2 на 2,5 порядка. Кроме того, интервал рабочих температур в обеих системах значительно ниже электролитического интервала ионной соли, что облегчает эксплуатацию гетерогенных смесей.

Одной из возможных причин повышения электропроводности при введении допантов можно считать образование новых высокопроводящих сульфидов, локализуемых на границах фаз с неглубоким проникновением в приповерхностную область раздела фаз. Однако этот вопрос остается открытым.

Список литературы

1. Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh H., Medvedeva O. // *Curr. Appl. Phys.*, 2007.– №8.– P.107.
2. Ананченко Б.А., Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Пентин М.А. // *Электрохимия*, 2015.– Т.51.– №5.– С.545.

РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТА АММОНИЯ В ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ

Н.В. Виноградов

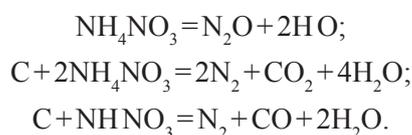
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

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

Некоторые образцы графита и графитовых материалов имеют достаточную пористость для проточных реакторов. Это касается спектрально чистых графитовых стержней, на основе которых можно изготовить модельные реакторы без

побочного влияния примесей. Пористость таких стержней составляет 8–30%. Но в процессе работы поры могут забиваться углеродистыми отложениями (закоксовываться), что приводит к ухудшению работы реактора. Проведены экс-

перименты по выжиганию части графита путём пропитки его нитратом аммония, сушки и нагревом до разложения азотнокислого аммония. Углеродистые отложения более активны, чем графит и будут выгорать быстрее. Возможны реакции



Необходимо определить режимы пропитки, сушки и оптимальной температуры разложения. Процесс возможно проводить путём неоднократной пропитки. В ходе исследования оценивали насколько существенны потери массы самого графитового реактора. При увеличении пористости на каждом цикле пропитки и отжига на каком-то этапе может произойти нарушение целостности образца. Существенные потери массы (3–5 %) будут являться критерием прекращения дальнейшего процесса выжигания графита в порых.

Эксперимент по стойкости графита к отжигу совместно с нитратом аммония проводился следующим образом. Графитовые стержни диаметром 6,15 мм и длиной около 30 мм пропитывались насыщенным раствором нитрата аммония при 80 °С. Пропитка продолжалась с подъёмом температуры до 140 °С, при этом воздух вытеснялся из пор, затем раствор вместе со стержнями охлаждался до 85 °С и стержни переносили в насыщенный при 20 °С спиртовой раствор нитрата аммония. Стержни подсушивали при комнатной температуре, их поверхности очищали от избытка кристаллов и сушили при 120 °С с последующей дополнительной очисткой поверхностей от нитрата аммония. Полученные образцы с содержанием 8 % NH_4NO_3 прогревались при различных температурах. Изменение веса от времени прогрева фиксировали

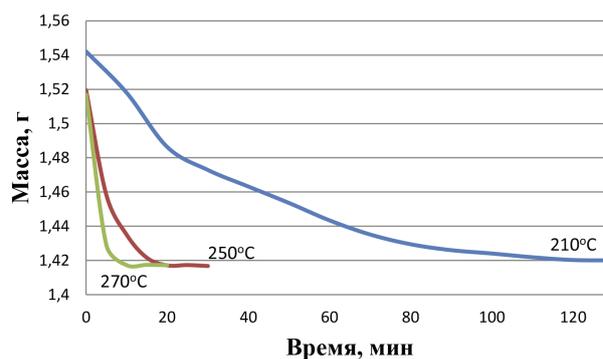


Рис. 1. Зависимость потери веса графитовых образцов, пропитанных нитратом аммония, от времени прогрева при различных температурных режимах

лось и представлялось в виде графиков (рис. 1). Так как температура плавления нитрата аммония составляет 169,6 °С [1], то минимальной температурой выбрана 175 °С. Реакция при этом проходит за 40 часов, уход веса графита составил 0,20–0,21 %. При более высоких температурах разложение идет более активно: при 210 °С – за 20 минут с потерей графита 0,19–0,20%; при 250 °С – за 25 минут с потерей веса 0,32–0,34%; при 270 °С – процесс длится всего 7–10 минут с потерей графита 0,23–0,24 %.

Проведенные модельные эксперименты на сахарном углеводе показали, что разложение полностью проходит за 5 минут и потери углевода в 10–20 раз превышают потери графитового углевода.

Из результатов проведенных экспериментов следует, что для очистки пористых графитовых реакторов от углеродистых отложений можно применять метод пропитки растворами нитрата аммония с последующей сушкой и прогревом при умеренных температурах, не превышающих 270 °С. Сам реактор при этом практически не претерпевает существенных потерь веса графитовой составляющей.

Список литературы

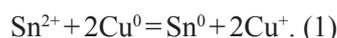
1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник. Изд. 3-е, перераб. и доп.* – Л.: Химия, 1991. – 432с.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ КОНТАКТНОМ ВЫТЕСНЕНИИ Sn(II) МЕДЬЮ

Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, М.Г. Галуза
Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.Н. Воробьева

Белорусский государственный университет
220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, mashandra.by@mail.ru

Порошковые сплавы Cu–Sn применяются для получения токопроводящих паст и припоев, износостойких смазок, антифрикционных материалов, в лакокрасочной промышленности благодаря их способности к пайке, декоративному виду и высокой коррозионной устойчивости. Традиционные методы получения порошков (диспергирование металлургических заготовок, высокотемпературное восстановление металлов из соединений, испарение и конденсация металлов) энерго- и материалозатратны. Более простым и экономичным представляется не описанное ранее получение порошков бронзы методом контактного вытеснения (КВ) Sn(II) медью из растворов в соответствии с уравнением реакции:

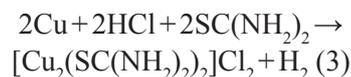
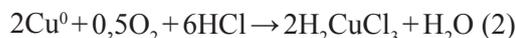


Для протекания реакции (1) необходим сдвиг электродного потенциала Cu^+/Cu в область более отрицательных значений, что обеспечивается связыванием ионов меди в прочное комплексное соединение с тиомочевинной [1–4].

Цель исследования заключалась в изучении природы химических реакций, протекающих при помещении медного порошка в тиомочевинный раствор КВ олова (II).

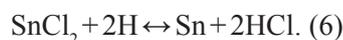
КВ Sn(II) проводили из перемешиваемого раствора, содержащего порошок меди, SnCl_2 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, H_2SO_4 и HCl , при pH меньше 1 и температуре 60°C , согласно рекомендациям [1–3]. Содержание ионов Sn(II) и Cu(I) в растворах и в порошках на разных стадиях КВ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Обнаружено, что концентрация ионов меди в растворе КВ намного выше, а в порошках ниже, чем это соответствует стехиометрии уравнения (1), что свидетельствует о коррозии порошка меди. Сверхстехиометрическое растворение меди в аналогичном растворе КВ наблюдали в работах [2, 3], в которых олово осаждали на медную фольгу. Окисление меди в растворе КВ в присутствии мочевины и хлорид-ионов в качестве лигандов может протекать в соответствии со следующими реакциями [4]:



Окисление меди по реакциям (3 и 4) подтверждено экспериментально. Для этого медную фольгу погружали в раствор КВ, не содержащий ионов Sn(II). Наблюдали выделение газа и уменьшение массы фольги. Полученный газ пропускали через 20% раствор NaOH для поглощения H_2S и CO_2 , которые могут образовываться вследствие гидролиза тиомочевины в кислой среде. В остатке газа методом качественного анализа обнаружен водород.

При погружении порошка меди в раствор КВ полного состава пузырьков газа не наблюдается, что можно объяснить взаимодействием SnCl_2 с атомарным водородом в момент его выделения в соответствии с реакцией:



Анализ раствора КВ на разных стадиях процесса показал, что концентрация Sn(II) в нем уменьшается в течение 20 мин. КВ, после чего перестает изменяться. Вместе с тем доля олова в порошке увеличивается при обработке до 40–60 мин. в растворе КВ, что обусловлено постепенным растворением остаточной меди сквозь поры в слое олова, покрывающем частицы порошка, в соответствии с реакциями (2–4). По мере накопления Cu(I) в растворе увеличивается вероятность осаждения меди совместно с оловом по реакции, обратной реакции (1). Совместное восстановление Sn(II) и Cu(I) подтверждено экспериментально. Именно оно обуславливает образование интерметаллидов $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ и $\delta\text{-Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, обнаруживаемых методом РФА [5].

В сильноокислой среде олово окисляется ионами водорода, что интенсифицируется благодаря связыванию ионов олова (II) в хлоридные комплексы. Доказательством является уменьшения массы оловянной пластины, погруженной в раствор КВ, однако скорость растворения олова в 20 раз меньше, чем у меди.

Таким образом, показано, что формирование порошкообразного сплава Cu–Sn в растворе КВ протекает в условиях динамического равно-

весия процессов окисления и восстановления в системе Cu/Cu(I)–Sn/Sn(II).

Список литературы

1. Корнев Р., Велиева Ю. // Печатные платы, 2008.– №6.– С.33–35.
2. Телеш Е.С., Воробьева Т.Н. // Вестник БГУ. Серия 2, 2007.– №1.– С.15–21.
3. Alodan M., Smyrl W. // *Electrochim. Acta.*, 1998.– Vol.44.– №2.– P.299–309.
4. Bombicz P. // *Inorg. Chim. Acta.*, 2004.– Vol.357.– №2.– P.513–525.
5. Vorobyova T.N., Vrublevskaya O.N., Galuza M.G., Glibin V.P. // *Surfaces and Interfaces*, 2016.– №4.– P.9–17.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВОК ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НА СПЕКАНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Е.А. Воскрецова

Научный руководитель – доцент К.Г. Земляной

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 katyshka-94@inbox.ru

Введение

Проведено исследование спекаемости оксида магния, полученного из синтетических продуктов гидрохимической переработки техногенных отходов в чистом виде, и использование малых количеств эвтектических добавок.

Теоретическая часть

В настоящее время основной технологией производства оксида и сульфата магния является его изготовление из различных природных пород – магнезита, брусита, доломита и др. [1].

Несмотря на одно из ведущих мест в мире по суммарным запасам магнийсодержащих материалов, Россия, на сегодня, не может обеспечить себя полностью чистыми (не менее 98% MgO) магнийсодержащими материалами, и вынуждена экспортировать ежегодно до 2,5 млн. т оксида магния [2].

Сырьём для исследования были выбраны чистые гидрокарбонат и гидроксид магния, полученные путём гидрохимической переработки

серпентинитов Баженовского месторождения (отходы ОАО «Ураласбест», г. Асбест Свердловской обл.). Для сравнения использован брусит Кульдурского месторождения.

Методика эксперимента

Предпринята попытка создать энергоэффективные технологии спекания магнисодержащих огнеупоров посредством введения в состав материалов добавок эвтектических составов, которые после жидкофазного уплотнения образуют в результате необратимой химической реакции между собой, с основной фазой и газовой средой новую высокоогнеупорную твердую фазу.

В качестве таких добавок выступила система MgO–Al₂O₃–SiO₂ с ориентировочной температурой образования эвтектики 1350 °С.

Выводы

Показано, что введение эвтектических добавок системы SiO₂–Al₂O₃–MgO позволяет значительно увеличить плотность и прочность магне-

Таблица 1. Составы эвтектических добавок

Номер состава	Компоненты добавок
Состав 5	Al(OH) ₃ – 16%; MgCO ₃ •5H ₂ O – 22%; SiO ₂ – 62%
Состав 6	Al(OH) ₃ – 16%; MgCO ₃ •5H ₂ O – 22%; SiO ₂ •nH ₂ O – 62%
Состав 7	Al(OH) ₃ – 16%; Mg(OH) ₂ – 22%; SiO ₂ – 62%

Таблица 2. Сравнительные значения пористости и плотности магнийсодержащих продуктов после обжига (1600 °С)

Магнийсодержащий продукт	$P_{отк. ср}, \%$	$\rho_{каж. ср}, \text{г/см}^3$
Синтетический гидроксид магния	45	2,01
Синтетический гидрокарбонат магния	20	2,84
Синтетический гидроксид магния с добавкой 6, 2 мас. %	34	2,46
Синтетический гидрокарбонат магния с добавкой 6, 2 мас. %	38	2,27
Брусит с добавкой 6, 2 мас. %	14	2,97
Синтетический гидроксид магния с добавкой 5, 2 мас. %	45	2,73
Брусит с добавкой 5, 2 мас. %	33	2,60
Синтетический гидроксид магния с добавкой 7, 2 мас. %	24	3,17
Брусит с добавкой 7, 2 мас. %	13	3,05

Таблица 3. Фазовый состав магнийсодержащих продуктов после обжига (1600 °С)

Магнийсодержащий продукт	Фаза, %			
	Периклаз	Форстерит	Монтичеллит	Мервинит
Синтетический гидроксид магния с добавкой 6, 2 мас. %	97,9	2,07	–	–
Синтетический гидрокарбонат магния с добавкой 6, 2 мас. %	97,0	–	2,6	0,25
Брусит с добавкой 6, 2 мас. %	92,0	–	7,3	0,47
Синтетический гидроксид магния с добавкой 5, 2 мас. %	90,6	8,7	0,64	–
Брусит с добавкой 5, 2 мас. %	90,8	4,6	4,62	–
Синтетический гидроксид магния с добавкой 7, 2 мас. %	92,8	5,7	1,5	–
Брусит с добавкой 7, 2 мас. %	89,7	4,82	5,49	–

зиального брикета и снизить температуру его обжига.

Таким образом, оптимальным составом, среди исследованных, следует признать состав 7, содержащий 2 мас. % эвтектической добавки в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (масс. %: $\text{Al}(\text{OH})_3$ –

16,0; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 22,0; SiO_2 – 62,0). Она позволяет снизить открытую пористость практически на 50% и увеличить кажущуюся плотность в 1,6 раз и снизить температуру обжига брикета с 1800–2000 до 1600–1700 °С, что позволяет существенно снизить энергоёмкость производства.

Список литературы

1. Аксельрод Л.М. Новые огнеупоры: развитие огнеупорной отрасли – отклик на запросы потребителей, 2013.– №3.– С.107–122.
3. Обзор рынка магнезиального сырья (магне-

зита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ (3-е изд.) / INFOMINE Research Group.– М.: ИнфоМайн, 2011.– 137с.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

К.В. Головина, В.А. Доржиева
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Г. Баннов

*Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20, golovina.ksenia@bk.ru*

Терморасширенный графит (ТРГ) – это материал, получаемый термической обработкой интеркалированных соединений графита.

В настоящее время ТРГ является одним из достаточнораспространенных графитовых материалов, хорошо зарекомендовавшим себя во многих отраслях. Он нашел широкое применение в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности, в автомобилестроении, а также как тепло-, шумо- и звукоизоляционный материал.

Способность терморасширенного графита прессоваться без связующего определила его широкое применение в качестве уплотнительного материала, который обладает значительной стойкостью к воздействию широкого ряда химических веществ.

В зависимости от вида прекурсора, существуют два способа получения ТРГ: из оксида графита (ОГ) или из интеркалированного графита (ИГ). Наиболее частым способом получения ТРГ является кратковременная термическая обработка прекурсора при высоких температурах (700–1000 °С) в режиме термического удара. Применение термического удара позволяет достичь высокой пористости и низкой насыпной плотности ТРГ, что является важным показателем для изготовления уплотнительных материалов. Несмотря на то, что работы по получению ТРГ ведутся достаточно активно, роль прекурсора в формировании свойств конечного продукта до сих пор не ясна. Существует значительное количество типов как ОГ, так и ИГ, и оценка вклада химического состава и физико-химических характеристик этих материалов в свойства ТРГ, представляет собой важную задачу.

Цель данной работы заключалась в изучении свойств терморасширенного графита, получаемого из различных прекурсоров (оксид графита, интеркалированный графит)

В работе использовались несколько исходных материалов для получения ТРГ: два типа оксида графита (ОГ-11 и ОГ-12), полученных по модифицированному методу Хаммерса, и ком-

мерческий ИГ (EG-350-50, компания Химические системы).

Образцы ТРГ были получены методом программируемого нагрева: 0,5 г исходного материала помещали в муфельную печь и нагревали до температуры 500 °С с постоянной скоростью 20 °С/мин.

Образцы исходных прекурсоров и ТРГ исследовали с помощью растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА) и других. Также проводился анализ выхода ТРГ и его насыпной плотности. Значение насыпной плотности позволило определить степень расширения материала.

Стоит отметить, что до нагрева исходные материалы ОГ-11 и ОГ-12 имели практически одинаковые насыпные плотности, а именно 0,38 и 0,39 г/см³, соответственно. После нагрева насыпная плотность снизилась до 0,0296 и 0,0482 г/см³, соответственно. Таким образом, степень расширения ОГ-11 составила 12,74, а ОГ-12 8,14. В то же время, ТРГ, полученный из ИГ обладал значительно более высокой степенью расширения, равной 42 (насыпная плотность до нагрева составила 0,68 г/см³, а после нагрева 0,016 г/см³).

По данным ЭДС элементный состав образцов ОГ-11 и ОГ-12 был практически одинаковым. Важное значение имеет показатель отношения концентрации элементов С:О, который указывает на содержание функциональных групп. Массовое отношение С:О у этих образцов ТРГ составило 4,8:1 и 5,5:1, соответственно. В то же время, у образца ТРГ, полученного из ИГ это соотношение равно 12:1, что примерно в 2,5 раза превышает результаты образцов ТРГ из оксидов графита.

На основании данных рентгенофазового анализа была рассчитана степень графитации материала. Установлено, что образцы ТРГ имеют достаточно высокую степень графитации. Наибольшее значение показал ТРГ, полученный из ИГ (99%), в то время как образцы, получен-

ные из ОГ-11 и ОГ-12, показали практически одинаковую степень графитации, равную 81 %.

Исследования проводились при поддерж-

ке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых-кандидатов наук (МК-5360.2016.8).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАРАСТАНИЯ ТОКА НА КОНЕЧНЫЙ ВЫХОД ФАЗЫ ε -Fe₂O₃ В СИНТЕЗИРУЕМОМ ПОРОШКЕ

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

Особенностью оксида железа (III) является полиморфизм, который проявляется в четырех модификациях α -Fe₂O₃ (ромбоэдральная кристаллическая структура), β -Fe₂O₃ (тригональная кристаллическая структура), γ -Fe₂O₃ (кубической кристаллическая структура), ε -Fe₂O₃ (орторомбическая кристаллическая структура), свойства каждой из которых различны. Актуальной задачей является синтез порошков с высоким содержанием фазы ε -Fe₂O₃ в связи с тем, что частицы этой фазы оксида железа (III) пока не изучены в полной мере из-за сложности синтеза. Однако, уже известно, что они обладают самой высокой коэрцитивной силой среди всех известных оксидов металлов и, следовательно, могут быть использованы в качестве магнитного материала для изготовления устройств записи и хранения информации. Также они обладают ферромагнитным резонансом в миллиметровом диапазоне, что показывает возможность их применения в устройствах для подавления электромагнитных помех в терагерцовом диапазоне и стабилизации коэффициента электромагнитного пропускания [1].

В данной работе рассматривается влияние изменения скорости нарастания тока плазменной струи на выход эписилон фазы оксида железа при плазмосинтетическом методе синтеза в системе, основанной на коаксиальном магнитоплазменном ускорителе (КМПУ) [2], разработанном в НИ ТПУ. Данный метод обладает следующими преимуществами (высокая скорость протекания реакции, низкие энергозатраты, высокие достигаемые энергетические параметры в процессе синтеза и высокая скорость охлаждения). Ранее также было показано, что с помощью данного метода возможно синтезировать порошкообраз-

ный продукт с достаточно высоким содержанием эписилон фазы оксида железа [3].

Экспериментальная часть

Для оценки влияния зависимости скорости нарастания тока (СНТ) на содержание фазы ε -Fe₂O₃ в конечном продукте была проведена серия экспериментов по получению порошкообразного оксида железа при различных энергетических параметрах системы. В экспериментах были использованы следующие параметры зарядных напряжений и электроемкостей системы: 1) $U_{зар} = 2,5$ кВ, $C_{зар} = 14,4$ мФ; 2) $U_{зар} = 2,75$ кВ, $C_{зар} = 14,4$ мФ; 3) $U_{зар} = 3,0$ кВ, $C_{зар} = 14,4$ мФ. Скорость нарастания тока регулировалась путем изменения значения $U_{зар}$ (при увеличении зарядного напряжения системы происходит увеличение нарастания тока плазменной струи). Стоит отметить, что значение $C_{зар}$ было выбрано одинаковым для всех экспериментов для того, чтобы время протекания процесса было одинаковым. В результате проведения данных экспериментов были получены порошкообразные образцы, которые без предварительной обработки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Оценка количественно-фазового состава проводилась с помощью полученных рентгеновских дифрактограмм в программной среде «PowderCell 2.4» с использованием базы данных PDF-2+. Результаты оценки количественно-фазового состава: 1) ε -Fe₂O₃ – 16,3%, Fe₃O₄ – 68,7%, α -Fe₂O₃ – 15; 2) ε -Fe₂O₃ – 28%, Fe₃O₄ – 53,3%, α -Fe₂O₃ – 18,7; 3) ε -Fe₂O₃ – 53%, Fe₃O₄ – 26,5%, α -Fe₂O₃ – 20,5%. Затем по осциллограммам, полученным в ходе экспериментов, были определены значения СНТ для каждого эксперимента: 1) 1,94 А/с; 2) 2,02 А/с; 3) 2,2 А/с. Зависимость содержания фазы ε -Fe₂O₃ в полу-

ченном порошке от скорости нарастания тока можно объяснить тем, что за счет увеличения СНТ происходит увеличение скорости энерго-ввода в систему. Это влияет на увеличение скорости плазменного потока, что приводит к возрастанию скорости распыления материала и к увеличению вероятности образования эpsilon фазы оксида железа (III).

Список литературы

1. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // *Chemistry of Materials*, 2010.– Vol.22.– P.6483–6505.
2. Сивков А.А., Сайгаши А.С., Колганова Ю.Л. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл.– №4.– 6с.
3. Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A., Shanenkov I. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016.– Vol.405.– P.158–168.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ

В.А. Доржиева, К.В. Головина
Научный руководитель – к.т.н. А.Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630078, Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, Vd2@ngs.ru

Одной из приоритетных задач по защите окружающей среды является поиск высокоэффективных углеродных сорбентов для очистки воды от различных загрязнителей, таких как масла, нефтепродукты, красители и т.д. К числу таких перспективных материалов, которые могут использоваться для очистки воды, относится терморасширенный графит (ТРГ). Он обладает высокой удельной поверхностью, низкой насыпной плотностью, а так же стойкостью к температурным и химическим воздействиям, что полезно для создания новых сорбентов.

Одним из часто используемых способов получения ТРГ является термическое восстановление оксида графита (ОГ), в результате чего растет его удельная поверхность, что может положительно отразиться на сорбционных свойствах.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию сорбционных свойств оксидов графита и терморасширенных графитов, полученных на основе ОГ. В качестве модельного соединения, концентрация которого оценивалась после адсорбции вышперечисленными материалами, был выбран метиленовый голубой (МГ).

Заключение

Таким образом, согласно результатам серии проведенных экспериментов, можно утверждать, что увеличение скорости нарастания тока плазменной струи (от 1,94 А/с до 2,2 А/с) при плазмодинамическом методе синтеза в системе, основанной на КМПУ, приводит к увеличению выхода фазы ϵ -Fe₂O₃ (от 16,3 % до 53 %) в синтезированном порошке.

Для исследования были выбраны 3 образца оксида графита: ОГ-7, ОГ-11, ОГ-12 и 3 образца терморасширенного графита: ТРГ-7, ТРГ-11, ТРГ-12. Все терморасширенные графиты были получены из соответствующих оксидов графита по одинаковой методике. Концентрация МГ определялась фотокалориметрическим методом по интенсивности полосы поглощения 350 нм. Изменение концентрации красителя определяли методом градуировочного графика. Исходная концентрация раствора МГ в воде была равна 8 мг/л.

Для сорбционных экспериментов 0,01 г ОГ или ТРГ помещали в раствор МГ объемом 25 мл. Сорбцию проводили в течение 10 минут при комнатной температуре. После выдержки, раствор отфильтровывали и определяли оптическую плотность, сравнивая это значение с исходной величиной.

После адсорбции, визуально раствор метиленового голубого в воде становился из насыщенно-синего, светло-голубым. В таблице 1 приведена сравнительная характеристика эффективности сорбции ОГ и ТРГ.

Наибольшей поглощательной способностью обладает образец ТРГ-7, его сорбция составляет

Таблица 1. Сравнительная характеристика ОГ и ТРГ

Концентрация до сорбции, мг/л	Образцы	Концентрация после сорбции, мг/л	Сорбция в %
8	ОГ-7	1,5	81,25
	ТРГ- 7	1,4	82,5
	ОГ-11	1,5	81,25
	ТРГ-11	1,6	80
	ОГ-12	2,7	66,25
	ТРГ-12	2,1	73,75

82,5%. Наиболее низкая сорбция зафиксирована для образца ОГ-12 с сорбцией 66,25%. Однако несмотря на это, однозначно сказать, что сорбционные свойства терморасширенного графита лучше, чем окисленного графита, нельзя, поскольку эффективность поглощения образца ТРГ-11 приготовленного из ОГ-11 равна 80%, а самого ОГ-11 – 81,25%. Разработка новых тех-

нологий получения оксида графита и терморасширенного графита даст возможность получить новые сорбенты для очистки воды.

Исследования проводились при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых-кандидатов наук (МК-5360.2016.8).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОТОЩАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.О. Дорохов

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, doroh_07@mail.ru*

В настоящее время в России очень многие ТЭЦ и ГРЭС работают на угле, и скорее всего их количество в перспективе только будет увеличиваться. Для современных ТЭЦ и ГРЭС самая главная проблема – это образующаяся зола, являющаяся вторичным сырьем.

Использование золы для строительных материалов, например для силикатного кирпича – это один из перспективных путей переработки данного вторичного ресурса, ведь только строительная индустрия способна освоить такое количество образуемой золы.

Для улучшения природных свойств глиняного сырья – уменьшения общей усадки, чувствительности к сушке и обжигу, улучшения формовочных свойств – широко применяют добавки [1].

Добавление золы ТЭЦ в количестве 10–15 % мас. уменьшает чувствительность кирпича к сушке и повышает его прочностные характеристики. Так же можно смешивать золу с шамотом, опилками, многозольным углем и др., что обеспечивает более равномерное распределение золы и мелкодисперсной горючей ее части в шихте [2]. Добавление угля, антрацита, кокса и

др. снижает потребность топлива на обжиг строительных изделий, улучшает спекаемость массы и повышает прочность.

Целью работы является исследование влияния состава отощающих добавок на свойства строительных материалов и изделий. В качестве объекта исследования был использован золошлаковый материал Северской теплоцентрали.

На первом этапе исследования методом экструзии были получены гранулы концентрата, содержащие золу и уголь в массовом соотношении 3 : У = 0–100 : 100–0. Для придания пластичности формуемой массе и прочности получаемых гранул использовали связующие жидкости (СЖ) – 2% поливиниловый спирт (ПВС) и 1% полиакриламид (ПАА). Полученную пластичную массу продавливали через фильеру с диаметром отверстий 3 мм, разрезали на черенки длиной 5–7 мм, сушили при комнатной температуре и определяли прочность на раздавливание на приборе МП-9С. По полученным результатам построен график зависимости прочности гранул концентрата от содержания в них связующей жидкости (рис. 1).

Анализируя полученные кривые, можно сде-

Таблица 1. Прочность гранул от содержания золы в концентрате

Содержание золы в гранулах, %	0	30	40	50	60	70	100
Прочность гранул, МПа	1,40	1,49	1,70	1,72	1,70	1,76	2,06

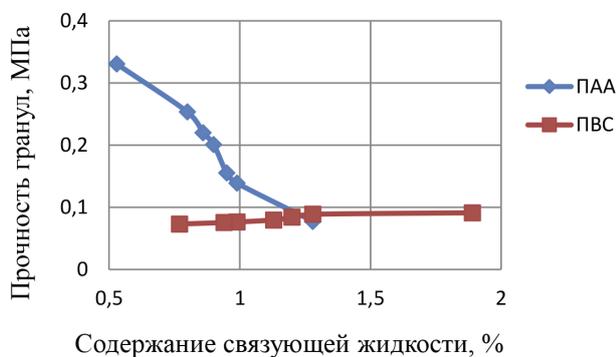


Рис. 1. Зависимость прочности гранул от содержания СЖ

Из выводов можно сделать вывод, что использование ПВС в качестве связующего нецелесообразно, т.к. прочность гранул концентрата изменяется незначительно. Применение ПАС в качестве связующей жидко-

сти более предпочтительно, поскольку показало значительное увеличение прочностных характеристик гранул при содержании СЖ всего 0,53%.

Второй этап исследования заключался в формовании изделий кубической формы с размером грани 10 мм. Полученные концентраты с различным содержанием золы смешивали с глиной с добавлением воды в качестве связующей жидкости, затем формовали и сушили при комнатной температуре, после чего подвергали испытаниям на прочность. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что повышение содержания золы в концентрате способствует упрочнению формованных изделий и утилизации отходов производства.

Список литературы

1. Справочник строительных материалов [Электронный ресурс], 2010.— Электрон. ст.— Режим доступа к ст.: <http://www.stroytip.ru>
2. Основин В.Н., Шуляков Л.В., Дубяго Д.С. Справочник по строительным материалам и изделиям.— Р.-на-Д.: Феникс, 1981.— 208с.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АКТИВНОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II) , Ni(II) и Cu(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

И.И. Дюкова

Научный руководитель — д.х.н., профессор Л.Г. Лавренова

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, ira.dukova.94@mail.ru

Особое внимание исследователей привлекают координационные соединения полиазотистых гетероциклических лигандов с металлами первого переходного ряда, так как многие из них обладают повышенным откликом на изменение внешних условий. В комплексах Co(II) , Ni(II) и Cu(II) наблюдаются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Кроме того, многие гетероциклические полиазотистые соединения проявляют широкий спектр фармакологических свойств. Они показывают про-

тивовирусную, противоопухолевую, противосудорожную и иного рода активность [1–3]. В ряде же случаев комплексобразование биологически важных органических соединений с ионами металлов позволяет значительно увеличить их эффективность в сравнении со свободным лигандом. В частности, именно координационные соединения с ионами переходных металлов являются перспективными для исследований их в качестве потенциальных лекарственных препаратов.

Представлялось целесообразным расширить уже существующий круг гетероциклических полиазотистых лигандов, дополнив его некоторыми производными 1,2,4-триазоло[1,5-a]бензимидазола, а также 4-аминопиридазином и 2-N-ацетиламинопиримидином с целью получения новых комплексов металлов первого переходного ряда и изучения их свойств.

1,2,4-триазоло[1,5-a]бензимидазолы и пиримидины являются перспективными классами лигандов для синтеза координационных соединений переходных металлов, обладающих биологической активностью [4–5]. В свою очередь, комплексы с пиридазинами вызывают интерес благодаря наличию в данных соединениях между ионами металлов обменных взаимодействий ферро- или антиферромагнитного характера [6].

Разработаны методики синтеза комплексных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 2-метил- и 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-a]бензимидазолами (L^1 , L^2) состава $[Co(L^1)_2Cl_2] \cdot 0,5H_2O$ (I), $[Ni(L^1)_2(H_2O)_4]Cl_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Cu_2(L^1)_4(\mu-Br)_2Br_2$ (III), $Co(L^2)_2Cl_2$ (IV), $Cu(L^2)_2Hal_2$ ($Hal=Cl$ (V); $Hal=Br$ (VI)), а также хлоридов и бромидов Cu(II) с 2-N-ацетиламинопиримидином (L^3) и 4-аминопиридазином (L^4) состава $Cu(L^3)_2Cl_2 \cdot nH_2O$ ($Hal=Cl$, $n=1$ (VII); $Hal=Br$, $n=0$ (VIII)), $Cu(L^4)Hal_2$ ($Hal=Cl$ (IX); $Hal=Br$

(X)). Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии, РФА. Для комплексов I–V были получены монокристаллы, и их структуры определены методом РСА.

Исследовано цитотоксическое действие лигандов и комплексов на Нер-2 клеточную линию (клетки рака гортани) с помощью технологии High Content Analysis с применением метода двойного окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst и Propidium Iodide, позволяющего выявлять живые, апоптотические и мертвые клетки. Результаты исследований показывают, что действие лигандов приводит к небольшой гибели раковых клеток (до 10%), тогда как комплексообразование меди (II) с ними способствует усилению цитотоксичности. Наблюдается появление значительной клеточной гибели (в частности, для III и VII уже при концентрациях $>5 \mu M$), что говорит о перспективности исследований полученных комплексных соединений Cu(II) в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Изучение $\mu_{эф}$ (T) показало, что в комплексах VI и IX проявляются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металлов при низких температурах.

Список литературы

1. Tewari A.K., Mishra A. // *Indian J. Chem.*, 2006. – Vol.45B. – P.489.
2. Devereux M., O'Shea D., Kellett A., et al. // *J. Inorg. Biochem.*, 2007. – Vol.101. – №6. – P.881.
3. Kane J.M., Baron B.M., Dudley M.W., et al. // *J. Med. Chem.*, 1990. – Vol.33. – №10. – P.2772.
4. Roopashree B., Gayathri V., Mukund H. // *J. Coord. Chem.*, 2012. – Vol.65. – №8. – P.1354.
5. Jain K.S., Chitre T.S., Miniyar P.B., et al. // *CSI.*, 2006. – Vol.90. – №6. – P.793.
6. Otieno T., Rettig S.J., Thompson R.C., Trotter J. // *Inorg. Chem.*, 1995. – Vol.34. – №7. – P.1718.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

А.В. Елкина, А.М. Парамонова

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, a.yolkina1994@yandex.ru

Применение полых стеклянной микросферы в различных областях промышленности все больше набирает интерес. В основном, стеклянная микросфера находит свое применение как наполнитель строительных и полимерных материалов, и должна обладать определенными

свойствами, обеспечивающими решение многих технических проблем, где требуется снижение веса при низкой теплопроводности, повышенная химическая стойкость, высокая прочность и экономия объема. Для придания микросфере таких свойств требуется разработка определен-

Таблица 1. Свойства стекол разных составов по методу А.А. Аппена

Состав	Плотность, кг/м ³	ТКЛР, $\bar{\alpha} \cdot 10^7$, °С ⁻¹	Модуль упругости, $\bar{E} \cdot 10^{-6}$, МПа	Поверхностное натяжение, $\bar{\sigma} \cdot 10^3$ Н/м при T = 1300 °С	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$, Па
№1	2553,0	76,4	7,5	319,2	1001,5
№2	2531,5	73,1	7,6	307,7	1022,4
№3	2581,5	76,9	8,2	286,2	986,4
№4	2468,3	93,4	7,5	306,4	1076,4

ных составов стекла в зависимости от области применения.

Целью научно-исследовательской работы является изучение боросиликатных стекол некоторых предложенных составов. Для достижения цели были подобраны составы, содержащие SiO₂ (63–75%), B₂O₃ (5–12%), Na₂O (7–12%), Al₂O₃ (0,5–3,0%) и небольшое количество щелочно-земельных оксидов. Для составов, в первую очередь, были рассчитаны по методу А.А. Аппена физико-химические свойства: плотность, модуль упругости, прочность на сжатие и растяжение, а также поверхностное натяжение расплава, температурная зависимость вязкости по М.В. Охотину.

В результате произведенных теоретических расчетов свойств для различных составов, были выбраны несколько вариантов стекол с наиболее подходящими характеристиками (табл. 1). Главным показателем при выборе составов стекла явились значения прочности на сжатие, поверхностное натяжение.

При проведении исследований стояла также задача использовать в качестве основных компонентов шихты для синтеза стекла сырье местного происхождения: кварцевый концентрат, полевошпатовая смесь, известняк. Оксид бора вводили борной кислотой, а в качестве компонента, насыщающего стекломассу растворенными газами, использовали сульфат натрия. Синтез

Таблица 2. Физико-химические свойства стекол (экспериментальные данные)

Образец состава	Класс водостойкости	Кристаллизационная способность
№1	4/98	+
№2	3/98	–
№3	3/98	+
№4	5/98	–

стекол проводили в силитовой печи при температурах 1350–1450 °С. Содержание B₂O₃, Al₂O₃ и Na₂O в стекле варьировали в ходе экспериментов. Стекломассу отливали в металлическую формы, затем образцы отжигали.

Синтезированные стекла исследовались на водостойкость и кристаллизационную способность (табл. 2). Для них был сделан дифференциально-термический анализ и дилатометрия.

Итак, на основании теоретических расчетов и экспериментальных исследований, было определено, что стекло состава №1, содержащее меньшее количество диоксида кремния (SiO₂), щелочных (Na₂O) и кислотных (B₂O₃) оксидов, но большее количество оксида алюминия (Al₂O₃), обладает наиболее подходящими характеристиками для создания стеклянной микросферы. В результате работы состав был предложен предприятию для производства стеклянной микросферы.

ПРОИЗВОДСТВО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЛАКА И ОПИЛОК

А.А. Ершова

Научный руководитель – к.т.н. И.А. Павлова

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

Введение

Изготовление строительной керамики – это многотоннажное производство, в котором используют исключительно природное сырьё – глины, кварцевый песок и др., а так же шлаки, золы и другие отходы промышленности [1].

Штучный кирпич пока остается основным строительным материалом, составляя половину всех стеновых материалов. Актуальной задачей получения керамического кирпича является удешевление его производства за счет применения отходов производства.

Материалы и методы

Для проведения исследований была выбрана масса для производства кирпича в виде смеси глин Лебянского и Ревдинского месторождений. Для снижения себестоимости продукции предложено в состав масс вводить легкодоступные недорогостоящие материалы, применение которых не будет оказывать отрицательное воздействие на свойства готовых изделий.

В ходе исследований были изучены основные свойства исходной массы и образцов изделий на ее основе.

В качестве отошающей добавки в состав исходной массы вводили гранулированный шлак. В качестве выгорающей – опилки.

Результаты исследования

Для изготовления образцов использовали составы масс, приведенные в табл. 1. Образцы обжигали в интервале температур 900–1150 °С.

Таблица 1. Содержание масс

Индекс массы	Содержание, мас. %		
	Глинистая смесь	Шлака	Опилки
1	100	0	0
2	90	10	0
3	90	5	5
4	90	0	10

После обжига определяли свойства.

С повышением температуры обжига в интервале 900–1150 °С у массы 1 наблюдается уменьшение водопоглощения с 18,7 до 11,7%, повышение кажущейся плотности от 1,75 до 2,00 г/см³, и полной усадки от 4,99 до 8,36%, огневой от 0,37 до 3,45. Открытая пористость убывает с 32,7 до 23,3%. Прочность изменяется от 15 до 25 МПа с максимальным значением 28 МПа при температуре 1100 °С.

У образцов из массы с индексом 2, обожжённых в интервале температур 900–1150 °С, наблюдается повышение кажущейся плотности от 1,89 до 2,07 г/см³, снижается водопоглощение от 15,4 до 10,7% и пористость от 29,3 до 22,2%. Также заметно возрастает полная и огневая усадка от 5,68 до 9,45 и от 1,70 до 3,14, соответственно. Введение шлака приводит к получению образцов с прочностью от 12 до 29 МПа.

Образцы с индексом 3, обожжённые при температурах от 900 до 1150 °С, показывают повышение кажущейся плотности от 1,58 до 1,79 г/см³ и прочности от 4 до 20 МПа, снижение водопоглощения от 25,6 до 16,7% и пористости от 40,5 до 29,8%. Увеличивается полная усадка от 3,75 до 8,21% и огневая усадка от 0,80 до 3,38%.

У образцов из массы с индексом 4, обожжённых в интервале температур 900–1150 °С, наблюдается повышение прочности от 1 до 10 МПа и кажущейся плотности от 1,39 до 1,57 г/см³, снижается водопоглощение от 34,3% до 25,1% и пористость от 47,6 до 39,5%. Увеличивается полная и огневая усадка от 2,35 до 8,59 и от 0,42 до 4,29, соответственно.

Выводы

1. При введении в смесь глин 10% древесных опилок прочность относительно глины без добавок уменьшается. Но возможно их использование для уменьшения потребления сырья – глины и уменьшения веса изделий.

2. При совместном использовании добавок глины и шлака (по 5%) прочность так же умень-

шается, хотя, можно сказать, что применение опилок и шлака принесет экономическую выгоду.

3. Введение шлака приводит к повыше-

нию прочности образцов после их обжига при 1150 °С. Следовательно, применение шлака целесообразно с точки зрения экономики, а также для увеличения прочности изделий.

Список литературы

1. *Химическая технология керамики: Учебное пособие для вузов / Под ред. Проф. И.Я. Гузмана.* – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Е.В. Зинин

Научный руководитель – к.т.н, профессор Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, laer1994@mail.ru

Причиной ограниченного использования гипсового вяжущего и материалов на его основе является низкая водостойкость.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом повышения водостойкости гипсового вяжущего является создание гипсоцементно-пуццоланового вяжущего. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) обладает способностью к гидравлическому твердению, как портландцемент, и короткими сроками схватывания, как строительный гипс.

Цель работы – изучение свойств гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с различными минеральными добавками.

Для приготовления составов гипсоцементно-пуццоланового вяжущего использовались портландцемент, строительный гипс, активные минеральные добавки метакаолин и микрокремнезем.

Активность минеральных добавок была определена методом поглощения добавкой извести из известкового раствора. Наибольшую активность имеет метакаолин – 326 мг СаО/г, активность микрокремнезема составила 248 мг СаО/г добавки.

Были определены составы гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с изучаемыми минеральными добавками: гипсовое вяжущее – 55%, портландцемент – 34%, метакаолин – 11%; гипсовое вяжущее – 52%, портландцемент – 32%, микрокремнезем – 16%.

Таким образом, чем выше активность минеральной добавки, тем меньшее её количество

требуется для приготовления гипсоцементно-пуццоланового вяжущего.

Нормальная плотность составов ГЦПВ с различными добавками лежит в пределах 41–42%. Сроки схватывания составов у ГЦПВ с добавкой метакаолина чуть короче (начало – 6 мин., конец – 9 мин.), чем у ГЦПВ с добавкой микрокремнезема (начало – 7 мин., конец – 10 мин.).

Прочностные характеристики ГЦПВ с добавкой метакаолина, при комбинированных условиях хранения образцов, на 28 суток твердения достигли 10,5 и 32,7 МПа на изгиб и сжатие соответственно. У состава ГЦПВ с добавкой микрокремнезема прочностные характеристики ниже и к 28 суткам твердения достигли 5,8 и 20,5 МПа на изгиб и сжатие соответственно (рис. 1).

Различие в наборе прочности можно объяснить исходя из состава продуктов гидратации обоих вяжущих. Добавка микрокремнезема, состоящая в основном из аморфного SiO₂, при

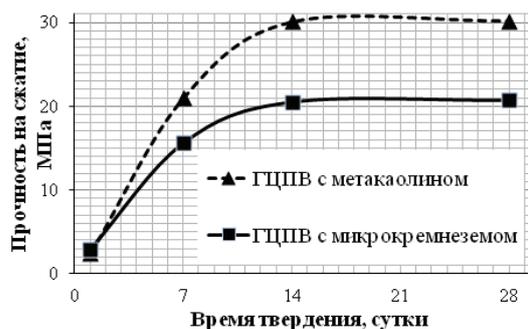


Рис. 1. Прочность гипсоцементно-пуццолановых вяжущих

гидратации связывается с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция (CSH).

В случае с добавкой метакаолина, при гидратации ГЦПВ, кроме гидросиликатов образуются гидроалюминаты, гидрогранаты, гидросиликоалюминаты и ряд твердых растворов между ними, что приводит к формированию более плотного и прочного камня.

В ходе работы были получены и исследо-

ваны свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего на основе строительного гипса и портландцемента с активными минеральными добавками метакаолином и микрокремнеземом.

Установлено, что добавка метакаолина эффективнее влияет на свойства вяжущего, что объясняется её природой и большей активностью по сравнению с добавкой микрокремнезема.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА БЕТОНА ДЛЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО ОЗЕЛЕНЕНИЯ

М.С. Зырянов, А.С. Манушина, А.В. Урбанов, Г.Р. Гильфанова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, ГСП, А-47, Миусская пл. 9*

В современном мире материалы из бетонов и цементов находят широкое применение для строительства и отделки зданий различного назначения. К таким материалам предъявляют большие требования по прочностным характеристикам, плотности, морозостойкости, а также характеристикам, которые связаны с декоративными возможностями материала [1–2].

Одним из основных видов направлений в развитии дизайна современных материалов является имитация природных фактур и сочетание их с живым озеленением, например, вертикальное озеленение.

Существует два метода вертикального озеленения: классический и современный. Первый подразумевает выращивание вьющихся растений и лиан, что со временем приводит к разрушению структуры стен из-за корневой системы растений. Современный же метод более декоративный и позволяет использовать больше видов растений, однако, он более сложный по конструкции. Решением этой проблемы является выращивание растений на поверхности современных материалов [3].

В связи с этим, целью данной работы является разработка состава бетона, на поверхности которого могут расти декоративные растения.

При разработке состава использовались следующие материалы: серый портландцемент «Тулацемент» ЦЕМ I 42,5 Н, пластифицирующая добавка – гиперпластификатор (ГП) Mellflux 2641 F, редуцируемый полимерный порошок (РПП) – Vinnapas 8034 Н, биоцид полигек-

саметилгуанидин фосфат двузамещённый (ПГ-МФ-ф).

На первом этапе была проведена работа по исследованию совместного влияния функциональных добавок на свойства портландцемента.

Для придания материалу биоцидных свойств в состав вводилась биоцидная добавка ПГМГ-ф, то есть для предотвращения роста на поверхности материала плесени и грибов, а также для повышения стойкости к биокоррозии.

Введение ГП и РПП оказывают совместное влияние на такие свойства, как прочностные характеристики: по сравнению с бездобавочным составом прочность образцов при изгибе ($R_{изг}$) увеличивается на 11,9 МПа, при сжатии ($R_{сж}$) – на 27,8 МПа; уменьшение нормальной плотности на 6,5% по сравнению с бездобавочным составом; снижение общей пористости ($\Pi_{общ}$) на 4,5%, что обусловлено влиянием РПП, который создает полимерную пленку, кольтирующую поры; уменьшение водопоглощения (W) на 11,5% по сравнению с бездобавочным составом; морозостойкость (образцы проходят испытания на прочность после 20 циклов замораживания-оттаивания) – прочность составов увеличивается на 1,3% по сравнению с бездобавочным составом.

Вторым этапом разработки состава является введение в него заполнителя – песка, это необходимо для снижения водопотребности, сроков схватывания, и увеличению прочностных характеристик.

Увеличение количества песка по объемно-

Таблица 1. Свойства составов цемент-песок

Составы	Свойства бетона				
	R _{изг} , МПа	R _{сж} , МПа	П _{общ} , %	W, %	Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания, %
ПЦ-песок (1 : 1)	42,0	104,0	5,9	3,4	1,3
ПЦ-песок (1 : 2)	27,0	80,0	8,0	4,9	2,2

му соотношению к портландцементу (1 : 2) снижает прочностные характеристики образцов, увеличивает пористость, водопоглощение, отрицательно влияет на морозостойкость, что обусловлено уменьшением количества введенного в состав вяжущего вещества (табл. 1).

Таким образом, на основании проведенных исследований был разработан состав (портландцемент и песок в соотношении 1 : 1; 0,3 % ГП, 0,5 % РПП), который соответствует дальнейшей задаче – проектирования изделия из заданного состава для вертикального озеленения.

Список литературы

1. Ли.Ф.М. *Химия цемента и бетона.* – М: государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961.– 176с.
2. Тейлор Х.Ф.У. *Химия цемента.* – М: Стройиздат, 1969.– 223с.
3. Лысыков А.Б. *Вертикальное озеленение.* – М.: Фитон+, 2012.– 136с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ТИПА: «ЯДРО- НИКЕЛЬ/ОБОЛОЧКА-ЗОЛОТО»

Н.Н. Иванов, А.А. Воропай

Научный руководитель – д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор Ю.А Захаров

Кемеровский государственный университет

Институт фундаментальных наук

650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, spesproc@kemsu.ru

В настоящее время большой актуальностью характеризуются исследования в области физико-химии наноматериалов различной пространственной организации. Особое значение имеют работы, касающиеся выбора и оптимизации условий получения и анализа свойств наноразмерных систем типа «ядро-оболочка», представляющих собой сфероподобные частицы с ферромагнитным ядром, покрытым оболочкой из благородного металла.

Объектом исследования являлись наноразмерные частицы «ядро Ni – оболочка Au» диаметром от 7 до 10 нм. Частицы синтезировались путем химического восстановления сульфата никеля тетра-гидроборатом натрия при низких температурах в присутствии цитрата натрия в качестве стабилизатора, с последующим образованием золотой оболочки, путем электрохимического замещения никеля на поверхности частиц на золото. В настоящей работе изучены процессы электрохимического окисления/восстановления наноразмерных частиц, закреп-

ленных на стеклоуглеродном электроде при помощи раствора сульфированного политетрафторэтилена, а также рассмотрены аналогичные процессы для модельных систем схожего состава, полученных путем электрохимического осаждения с использованием потенциостата/гальваностата Parstat 4000. В качестве фоновых электролитов использовались 0,1 М KCl+HCl; 0,1 М Na₂SO₄+HCl. Все потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для изучения влияния, на электрохимическое поведение наноразмерных частиц Ni/Au продуктов синтеза, таких как полиборные кислоты и цитраты натрия и калия, было решено изучить процессы анодного окисления электролитических пленок Ni и Au, электроосажденных в присутствии указанных веществ.

Исследование электролитических пленок золота, полученных при потенциале –0,8 В, показало, что в процессе анодного окисления на вольтамперной кривой регистрируется максимум окисления, в диапазоне потенциалов 0,9–

1,0 В. Добавление насыщенного раствора борной кислоты в электролизер изменяет картину электроокисления: на анодной вольтамперной кривой регистрируется пик в области потенциалов 0,9–1,1 В. Значения потенциалов незначительно превышают потенциалы окисления для золота, осаждаемого без добавок. Аналогичное электрохимическое поведение наблюдается при добавлении 0,01 М раствора цитрата натрия. Наблюдаемые эффекты, вероятно, связано с образованием комплексных соединений золота с вводимыми в раствор реагентами. В процессе анодного окисления электролитических пленок никеля, электроосажденных при потенциале –1,2 В, на вольтамперной кривой регистрируется пик в диапазоне потенциалов –0,1–+0,1 В, что характерно, для электрохимического поведения никеля в хлоридных фоновых электролитах. Внесение в электролитическую ячейку раствора борной кислоты, приводит к уменьшению площади пика, при неизменном потенциале.

Внесение 0,01 М раствора цитрата натрия, смещает потенциал максимума в положитель-

ную область вплоть до 0,1–0,2 В. Электрохимический отклик наноразмерных частиц Ni/Au зафиксирован на анодных вольтамперных кривых в виде пика в области потенциалов 0,8–1,0 В. Указанный сигнал, предположительно, соответствует процессу электрохимического окисления твердого раствора Ni–Au. При проведении последующего катодного восстановления на вольтамперной кривой наблюдается два максимума: в области потенциалов: 0,8–0,9 В, и в области потенциалов: –0,1––0,3 В, что соответствует процессам восстановления золота и никеля в хлоридных фоновых электролитах в области высоких концентраций.

Обращает на себя внимание факт отсутствия анодного пика никеля, что предположительно связано с особенностями электрохимического поведения ионов никеля в хлоридных фоновых электролитах. Таким образом, выполненные исследования показали состоятельность вольтамперометрических методов в изучении электрохимических свойств систем ядро-оболочка.

Список литературы

1. *Осама О. Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения : пер. с англ. / Ред. Осама О., Бай Ч., Катица С.П., Демидова Е.Е. – Москва: ЮНЕСКО: Издательство EOLSS: ИД МАГИСТР-ПРЕСС, 2011. – 1000с.*
2. *Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456с.*
3. *Захаров Ю.А., Еременко Н. К., Додонов В. Г., и др. Синтез и свойства наночастиц Co/Au и Ni/Au со структурой “ядро-оболочка”. Химия в интересах устойчивого развития 23 (2015). – 177–182с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАКОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕПЛАВКИ АЛЮМИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА

М.А. Ивашина

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, mashaiva15@mail.ru

Многообразие строительных объектов, особенности их сооружения, существенные отличия условий эксплуатации конструкций при разных видах агрессивных воздействий определяют необходимость создания вяжущих материалов со специальными техническими свойствами. К таким материалам относится сульфоалюминатный цемент – один из специальных цементов, основным, определяющим свойством которого, является минералом сульфоалю-

минат кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$) [1]. Отличительными особенностями сульфоалюминатного цемента являются: более низкая температура обжига клинкера (1250–1350 °С) по сравнению с портландцементным (1450 °С); высокая гидратационная активность и быстрый набор прочности; расширение цементного камня в процессе твердения; низкое выделение CO_2 в атмосферу при обжиге клинкера [2, 3]. Однако промышленное производство сульфоалюминат-

Таблица 1. Химический анализ сырьевых смесей

№ образца	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1	25,85	9,94	19,50	3,23	33,37	3,05	5,05
2	25,80	9,17	19,67	2,84	36,71	1,67	4,29

Таблица 2. Содержание CaO_{св} и SO₃ в продуктах обжига

Исследуемые клинкера	Температура обжига, °С	Содержание CaO _{св} , %	Содержание SO ₃ , %
Проба №1	1350	0,292	2,20
Проба №2		0,049	2,28

ных цементов с содержанием C₃A₃CŠ не менее 40%, требует использования дефицитных сырьевых материалов – технического глинозема, чистых бокситов, что существенно удорожает и, как следствие, ограничивает производство этого вида эффективного цемента [4, 5]. В связи с этим представляет научный и практический интерес разработка технологии сульфоалюминатных цементов с использованием техногенных материалов.

Для исследования были использованы природные сырьевые компоненты – известняк, боксит и гипсовый камень. В качестве глиноземсодержащего компонента использовали техногенный материал – шлак вторичной переплавки алюминия.

Были приготовлены две сырьевые смеси: №1 на основе природных сырьевых компонентов и №2 при частичной замене боксита на шлак вторичной переплавки алюминия (табл. 1).

Обжиг образцов проводили при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой 30 минут. Степень спекаемости сырьевой смеси оценивали по степени связывания оксида кальция в

клинкерные минералы (табл. 2).

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что усвоение оксида кальция в клинкере, полученных из пробы №2, происходит интенсивнее, чем в клинкере пробы №1.

Минералогический состав клинкеров (по данным РФА) представлен основными минералами: C₃A₃CŠ (d=3,754; 2,993; 2,656 Å); β-C₂S (d=2,784; 2,747; 2,611 Å). В качестве примесного минерала в клинкерах присутствуют только алюмоферриты кальция, свободного сульфата кальция в пробах не наблюдается.

Интенсивность дифракционных линий основного минерала – сульфоалюмината кальция в клинкере, полученном на основе техногенного материала выше, чем в клинкере на основе природного сырья. Это свидетельствует о более реакционной способности смесей со шлаком вторичной переплавки алюминия.

Выполненные исследования показывают принципиальную возможность получения качественного сульфоалюминатного клинкера с использованием техногенного материала – шлака вторичной переплавки алюминия.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В. *Алюминатные и сульфоалюминатные цементы.* – М.: Стройиздат, 1986. – 208с.
2. Кузнецова Т.В. *Химия и технология расширяющихся и напрягающих цементов.* – М.: ВНИИЭСМ, 1980. – 60с.
3. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. *Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 54с.
4. Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. *Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров.* – М.: ВНИИЭСМ, 1991. – 55с.
5. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. // *Технологии бетонов, 2014.* – №2. – С.8–11.

АНАЛИЗ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ДАННЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ СТРОНЦИЙ – СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА

Р.Р. Измайлов^{1,2}, Ю.В. Церих²

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54*

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

Используя температурное воздействие на композиты, минеральной основой которых являются синтетические фосфаты кальция (ФК), можно изменять их геометрические размеры, дисперсность, химический состав неорганических конгломератов, величину внешней и внутренней поверхности и пористость биоматериалов. Данные превращения особенно интересны для модификации композиций, с термически нестабильные компоненты в составе, которые способны к термодеструкции и термопреобразованиям [1–2]. К таким нестабильным компонентам относятся полимерные связующие (белки, полисахариды, и т.д.) Деструкцию таких твердых фаз при повышенных температурах используют для изменения морфоструктурных особенностей биоматериалов.

С целью получения информации о количественных характеристиках термических преобразований синтетических твердых фаз, полученных из модельного раствора синовиальной жидкости человека, при варьировании концентрации стронций – содержащего агента и времени синтеза. Образцы были проанализированы с помощью ТГ (термогравиметрии). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-449C «NETZSCH».

Термохимические превращения анализируемых образцов кальций фосфатных материалов исследовали между собой, используя специализированное программное обеспечение.

Термический анализ состоял из трех стадий: начала терморазложения, стадия топочимических реакций распада образца, стадия превращения композита. ДТА проводили в диапазоне

от 24 °С до 1250 °С. Скорость нагрева была равной 10 °С/мин. Массу образца варьировали от 40 до 70 мг в зависимости от интенсивности сигнала потери массы и теплового эффекта. Абсолютная ошибка метода менее 5 °С.

На основании термогравиметрических данных ДТА, установлено, что синтезированные материалы последовательно подвергаются следующим преобразованиям: $t=100\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$ удаление адсорбированной воды; $t=280\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ удаление кристаллизационной воды, на что указывает максимальный эндотермический эффект, обусловленный разложением брусита до монетита; $t=500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ удаление CO_3^{2-} из структуры карбонатгидроксилапатита (КГА) в результате чего образуется смешанная стронций-содержащая фазы $\beta\text{-Ca}_{3-z}\text{Sr}_z(\text{PO}_4)_2(\text{ТВ})$.

На основании результатов, изложенных в табл. 1 отмечено, что имеется немонотонное изменение общей потери массы с увеличением времени синтеза, обусловленное изменением количество примесных твердых фаз и характерных для них фазовых превращений. При анализе количественных характеристик ДТА для КГА, синтезированного при различной концентрации CO_3^{2-} (24 ммоль/л) с данными Sr-КГА, отмечено, что присутствие ионов стронция в исходно модельном растворе биологической жидкости увеличивает содержание химически несвязанной воды и CO_3^{2-} , уменьшается количество адсорбционной воды. Следовательно, наличие Sr^{2+} в исходном модельном растворе, способствуют получению более нестехиометрического КГА с разным количеством CO_3^{2-} -ионов в структуре твердой фазы.

Таблица 1. Изменение массы (Δm) в различных температурных интервалах, % масс.

$t_{\text{синтеза}}$, недели	Δm (100–280 °С), %	Δm (280–550 °С), %	Δm (550–900 °С), %	$\Sigma \Delta m$, %
1	16,48	3,65	22,30	42,43
2	10,25	2,85	14,82	27,92
3	7,21	5,21	12,78	25,20
4	9,91	7,30	22,77	39,98

Список литературы

1. Izmailov R.R., Golovanova O.A. Crystallization of Carbonate Hydroxyapatite in the Presence of Strontium Ranelate // *Crystallography Reports*, 2015.– Vol.60.– №6.– P.979–983.
2. Izmailov R.R., Golovanova O.A., Sergienko N.V. Synthesis and study of granulated carbonate-hydroxyapatite in a gelatin matrix // *Glass Physics and Chemistry*, 2015.– Vol.41.– №4.– P.426–430.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРОНЦИЙ – СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО БИОМИМЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ДТА

Р.Р. Измайлов^{1,2}, Ю.В. Церих²¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, Омск, пр. Мира 55-а, r.r.izmailov@gmail.com

Материалы, используемые в медицине, должны приближаться по своему химическому составу и структуре к нативным тканям организма человека. Поэтому необходимым процессом является включение в состав и структуру синтетических фосфатов кальция веществ, входящих в состав биожидкостей. Применение методов получения фосфатов кальция (ФК) в основе которых лежит биомиметический синтез, заключающийся в осаждении фосфата из прототипов

биожидкостей (SBF, simulated body fluid, слюны (saliva) и жидкости зубного налета (plaque fluid)). Известно, что одной из таких биожидкостей, являющейся главной составляющей суставов является синовия человека (СЧ). Однако процессы образования ФК в поликомпонентном растворе, моделирующем ионный состав биожидкости человека, существенно отличаются и оказывают большое влияние на продукты синтеза и их морфоструктурные особенности.

С целью получения информации о термических преобразованиях синтетических твердых фаз, полученных из модельного раствора синовиальной жидкости человека, при варьировании концентрации стронций – содержащего агента образцы были проанализированы с помощью ДТА (дифференциально-термического анализа). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-449C «NETZSCH».

Термохимические превращения анализируемых образцов кальций фосфатных материалов исследовали между собой, используя специализированное программное обеспечение.

Термический анализ состоял из трех стадий: начала терморазложения, стадия топомимических реакций распада образца, стадия превращения композита. ДТА проводили в диапазоне от 24 °С до 1250 °С. Скорость нагрева была равной 10 °С/мин. Массу образца варьировали от 40 до 70 мг в зависимости от интенсивности сигнала потери массы и теплового эффекта. Абсолютная ошибка метода менее 5 °С.

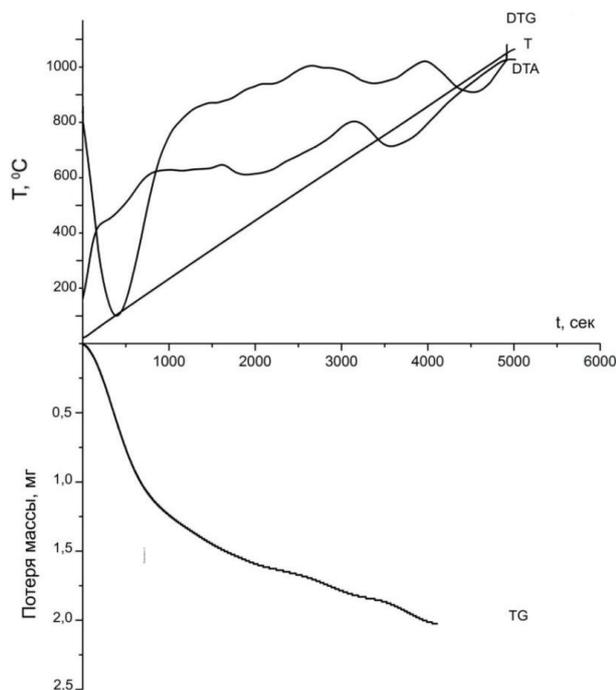


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализ Sr – содержащего КГА, $T_{\text{синтеза}} = 2$ недели

Таблица 1. Схемы возможных реакций, при термическом воздействии на образцы

Δt, °C		Возможные химические процессы
I	100 - 280	$[\text{Sr-KГА} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}_{(тв)} = \text{Sr-KГА} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Q}$
		$[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}_{(тв)} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Q}$
II	280 - 550	$\text{Sr-KГА} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(тв)} = \text{Sr-KГА}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Q}$
		$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(тв)} = \text{CaHPO}_{4(тв)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Q}$
III	550 - 900	$\text{Ca}_{9-2}\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{HPO}_4)_y(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y(тв)} = 3\beta\text{-Ca}_{3-z}\text{Sr}_z(\text{PO}_4)_{2(тв)} + x\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} - \text{Q}$
		$2\text{CaHPO}_{4(тв)} = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_{7(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} - \text{Q}$

I – удаление адсорбированной воды из состава твердой фазы; *II* – Удаление адсорбированной и кристаллизационной воды из осадка при наличии $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(тв)}$, формирование $\text{CaHPO}_{4(мс)}$; *III* – удаление CO_3^{2-} из структуры Sr-KГА, терморазложение Sr-KГА с образованием фазы $\beta\text{-Ca}_{3-z}\text{Sr}_z(\text{PO}_4)_{2(тв)}$, Плавление $\text{CaHPO}_{4(мс)}$ с образованием $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_{7(тв)}$ (при наличии $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(мс)}$ в смеси).

Выяснено, что расположения кривых идентичны (TG), дифференциальная гравиметрия (DTG), дифференциальный термический анализ (DTA)), отличаются лишь количественные эф-

фекты (рис. 1).

По полученным кривым установлено, что твердые фазы подвергаются следующим преобразованиям (табл. 1).

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЕНОСТЕКЛА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

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, snoorax01@yandex.ru

Электромагнитное излучение, возникающее при работе СВЧ-радиоэлектронных устройств, создает значительные помехи, снижает точность измерений и электромагнитную совместимость аппаратуры. Высокочастотное излучение негативно влияет не только на работу различных устройств, но и непосредственно на человека. Поэтому, актуальным являются исследования, направленные на разработку радиопоглощающих материалов эффективных в широком диапазоне частот. Перспективными в этом направлении являются легковесные материалы с высокой пористостью, такие как пеностекло. 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.

Цель работы – провести измерения электромагнитного отклика от плоских образцов модифицированного пеностекла и установить

влияние многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на его радиопоглощающие характеристики в диапазоне частот 120–260 ГГц.

В качестве объекта исследования выбрано промышленное пеностекло двух производителей, полученное с использованием различных газообразователей (глицерин и сажа): пеностекло фирмы «Glarog» (Германия) – с глицерином (образец 1), пеностекло ЗАО «СТЭС-Владимир» (Россия) – с сажой (образец 2). МУНТ синтезированы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), с удельной поверхностью 300 м²/г и диаметром 10 нм. Измерения коэффициентов отражения, прохождения и поглощения производили на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 «Центра радиоизмерений ТГУ» [4].

Модификацию пеностекла осуществляли путем нанесения на его поверхность композиции, содержащей МУНТ в количестве 0,5 мас. %. Композиция готовилась с использованием ультразвуковой обработки раствора, состав которого, и режим обработки определен экспериментальным путем. Гелеобразная композиция наносилась на образцы пеностекла тонким слоем, с последующей сушкой при комнатной тем-

пературе.

По результатам исследования электромагнитных характеристик образцов в зависимости от частоты установлено следующее. Максимальное значение коэффициента поглощения имеет образец с покрытием №2 (0,98 от. ед.), причем коэффициент не изменяется во всем исследуемом диапазоне частот, в отличие от других образцов. Для образца №1 с покрытием значение коэффициента ниже на частоте 120 ГГц (0,89 от. ед.) и такое же значение, как для образца 2 на частоте 260 ГГц. Сравнение коэффициентов поглощения образцов пеностекла с покрытием и без него показывает, что коэффициенты поглощения не модифицированных образцов в 5 и 9 раз ниже для образцов 2 и 1 соответственно (на частоте

120 ГГц). Таким образом, наиболее эффективным является модифицированное пеностекло, полученное с газообразователем в виде сажи. Для этого образца измерена микротвердость по Виккерсу, которая составила $H_V \approx 68$, и определен угол диэлектрических потерь, величина которого изменяется в интервале 0,037–0,21 в зависимости от частоты (0,5–100 КГц).

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. Суляев 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., Voccaccini A.R., Lee P.D., Rawlings R.D. // *European Journal of Glass Science and Technology, Part A Glass Technology*, 2007.– 48(3).– P.133–141.
4. Суляев В.И., Дунаевский Г.Е., Емельянов Е.В., Кулешов Г.Е. // *Изв. вузов. Физика*, 2011.– Т.54.– №9.– С.53–59.

РАЗРАБОТКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ MgO ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т.М. Карнаухов

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ведягин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, karnaukhovtm@catalysis.ru

Процессы дегидрирования предельных углеводородов широко используются при получении сырья для таких промышленно важных полимеров как полиэтилен, полипропилен, синтетические каучуки и др. Однако реакции дегидрирования характеризуются наличием жестких термодинамических ограничений за счёт их выраженной эндотермичности, что затрудняет их промышленное использование.

В качестве альтернативного метода синтеза мономеров в настоящее время рассматривается окислительное дегидрирование – парциальное окисление парафинов подаваемым в реактор кислородом. Окислительное дегидрирование является экзотермическим процессом, и позво-

ляет получать требуемые выходы продуктов в гораздо более благоприятных условиях, что значительно снижает стоимость технологического цикла. Основным недостатком данного подхода является прямой контакт окислителя и целевого продукта реакции, в результате чего возможно дальнейшее окисление, что приводит к увеличению выхода побочных продуктов.

Упомянутые проблемы делают актуальным поиск новых вариантов реализации процессов дегидрирования углеводородов. Одним из примеров такой реализации является «сопряженное» дегидрирование в мембранно-каталитическом реакторе, когда алкан и окислитель физически разделены в реакторе, а выделяющийся в ходе

реакции водород перетекает через водород-проводящую мембрану и окисляется во внешней части реактора. Другим вариантом может служить использование в основном реакционном объеме (совместно с катализатором) акцепторов водорода – оксидов переходных металлов. Такая система, реагируя с образующимся в результате дегидрирования водородом, смещает равновесие данной реакции в сторону продуктов.

Описанная технология может быть использована в промышленных схемах дегидрирования, включающих в себя параллельные реакторы адиабатического типа с неподвижным слоем катализатора, в одном из которых происходит дегидрирование, а в другом – регенерация (отжиг кокса с обработанного катализатора). Известно, что основной проблемой данной технологии является перегрев катализатора на стадии регенерации и его спекание. В настоящее время её решают разбавлением катализатора инертным материалом. В рамках данной работы предлагается замена разбавителя активной системой, представляющей собой акцептор водорода, связанный в матрицу оксида магния. В то время как система-акцептор реагирует с выделяющимся водородом, оксид магния позволяет сохранять структуру этого активного компонента, обеспечивая возможность многократного циклического использования акцептора водорода. Кроме

того, оксид магния одновременно играет роль инертного материала, препятствуя спеканию катализатора. Восстановление исходной (окисленной) формы системы-акцептора может происходить на стадии отжига кокса без изменения технологической схемы.

Одним из наиболее перспективных способов синтеза металлоксидных систем является золь-гель метод, ключевыми стадиями которого являются образования дисперсной коллоидной системы – золя, с последующим получением из него трёхмерной сетки геля [1]. Данный метод предоставляет большой спектр возможностей надёжного регулирования текстуры и способности к восстановлению получаемой оксидной системы.

В рамках данной работы был использован золь-гель подход к синтезу бинарных систем состава MO_x-MgO (где М – Cu, Ni, Fe, Co, Mo, W). Синтезированные образцы были изучены комплексом физико-химических методов. Показано, что, начиная со второго цикла окисления-восстановления, система-акцептор начинает работать в стабильном режиме, поглощая водород в одном и том же температурном интервале. Показано, что варьирование качественного и количественного состава оксидной системы позволяет добиться поглощения водорода в условиях дегидрирования углеводородов [2].

Список литературы

1. *Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F. // J Sol-Gel Sci Technol., 2013.– Vol.68.– №3.– P.423–428.*
2. *Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Karnaukhov T.M. et al // J Sol-Gel Sci Technol., 2017.– DOI: 10.1007/s10971-017-4321-3.*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ, ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ НЕПРЕРЫВНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.В. Килин, А.О. Безматерных, Ю.Б. Швалев
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

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

Металлопористые катоды нашли широкое применение в электровакуумной технике благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам. Эмиссионные свойства металлопористых катодов в первую очередь определяются активным веществом, которое используется в процессе изготовления катода. К активным веществам предъявляется ряд требований: способ-

ность выделять достаточное для работы катода количество активатора поверхности – бария, низкий уровень дегазации при работе катода, устойчивость на воздухе. Во многом эти свойства зависят от исходного сырья, которое применяется для синтеза активного вещества. В качестве активного вещества наибольшее применение получили алюминаты бария-кальция.

Эти вещества в основном изготавливаются путем смешивания карбоната бария, карбоната кальция и оксида алюминия с последующим прокаливанием при температуре 1350–1400 °С.

В данной работе изучена возможность получения индивидуальных веществ, которые в дальнейшем могут быть использованы для синтеза активных веществ для металлопористых термоэлектронных катодов. Растворы азотнокислого алюминия, азотнокислого бария и азотнокислого кальция осаждали на экспериментальной установке [1] в непрерывном режиме при температуре 50 °С, при постоянном значении рН, в качестве осадителя использовали карбонат натрия. Полученные образцы высушивали до постоянной массы, после чего проводили термический анализ на приборе STA 449 F3 Jupiter.

На рисунке 1 приведена термограмма осадка, полученного при осаждении азотнокислого алюминия. Согласно литературным данным [2], данная термограмма соответствует характеру термического разложения псевдобемита AlOОН . Потеря физически связанной воды происходит в интервале температур 20–150 °С, эти потери составляют порядка 7% от массы навески. При температуре 150–450 °С происходит дегидратация, связанная с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, общая потеря массы составляет 18%. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительной потере массы, происходит фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Начиная с температуры 450 °С, скорость потери массы значительно уменьшается. Дальнейший нагрев до 1100 °С приводит к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ходе нагрева образец теряет до 25% своей массы.

Список литературы

1. *Bezmaternykh A.O., Shvaljov Y.B., Kudiiarov V.N. Key Engineering Materials, 2016.– Vol.712.– P.211–214.*
2. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. Вестник Казанского технологического*

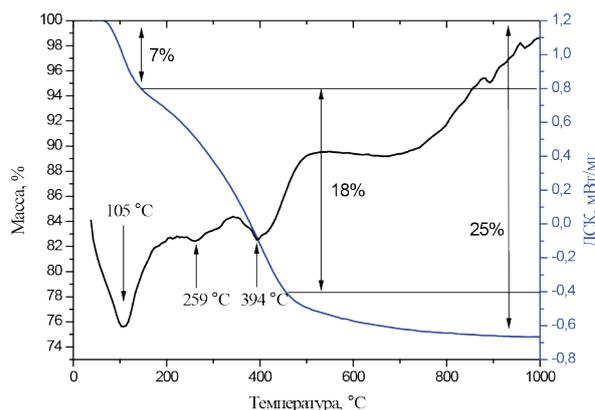


Рис. 1. Термограмма осадка, полученного при осаждении раствора азотнокислого алюминия при pH 7,5

Аналогичное исследование было проведено для осадков, полученных при осаждении азотнокислого бария и кальция. Установлено, что термограммы соответствуют разложению карбоната бария до оксида бария и карбоната кальция до оксида кальция. В интервале температур 800–1000 °С наблюдается диссоциация с образованием CaO , что соответствует литературным данным [3]. На термограмме карбоната бария выявлены следующие полиморфные превращения: $\alpha\text{-}\beta$ -переход – 800–820 °С, $\beta\text{-}\gamma$ – 960–990 °С.

Установлено, что методом непрерывного осаждения получены карбонат бария, карбонат кальция и гидроксид алюминия, которые могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза активного вещества, применяемого при изготовлении металлопористых термоэлектронных катодов.

университета, 2009.– №2.– С.115–119.

3. *Шаяхметов А.У., А.Г. Мустафин И.А., Мас-салимов. Вестник Башкирского университета, 2011.– Т.16.– №1.– С.29–32.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

С.В. Ким, К.С. Ибишев

Научный руководитель – к.х.н, ведущий научный сотрудник К.С. Ибишев

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

100009, Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова 63, vanquishV8@mail.ru

Специфические свойства ультрадисперсного порошка никеля позволяют улучшить производительность некоторых технологических процессов и получать композиционные материалы с уникальными характеристиками. Его применяют в производстве катализаторов, присадок к смазочным материалам, красок, систем магнитной записи информации, сенсоров, а также в биологии [1–3].

Для получения нанопорошка никеля большинство методов требуют высоких или низких температур, давления, инертной среды или вакуума, что связано с большими энергетическими затратами и сложным аппаратным оформлением [1, 2, 4, 5]. При этом порошок должен обладать определенными характеристиками, такими как средний размер и форма частиц, величина удельной поверхности, гранулометрический состав, химическая чистота и др. [1, 2].

Для интенсификации процесса электролитического синтеза нанопорошка никеля предложен новый метод, заключающийся в одновременном воздействии на электролит высоковольтного импульсного разряда и электролиза на постоянном токе. Метод не требует дорогостоящего оборудования, использования вакуума или инертной среды, высоких или низких температур.

Высоковольтный разряд в жидкости сопровождается рядом специфических эффектов: образованием низкотемпературной плазмы, магнитным, световым и ультразвуковым излучениями, ионизацией элементов жидкости [6, 7]. Под их влиянием могут происходить разнообразные физические и химические изменения в обрабатываемом материале.

Для синтеза нанопорошка никеля к электролитической ячейке были подключены низ-

ковольтный и высоковольтный источники питания. На крышке реактора закреплены два вольфрамовых анода для высоковольтного разряда, растворимый никелевый анод и катод из нержавеющей стали. Катод расположенный между вольфрамовыми анодами подключался к низковольтному и высоковольтному источникам питания. Одновременно с процессом электролиза на постоянном токе, между катодом и вольфрамовыми анодами возникали искровые разряды в виде коротких импульсов. Электролит представлял собой водный раствор сульфата никеля (NiSO_4), сульфата калия (K_2SO_4), сульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) и хлорида натрия NaCl .

Опыты проведены по методике математического планирования эксперимента [8] с использованием шестифакторного плана.

Было установлено, что наибольший выход по току порошка никеля 82,77% достигается при значениях катодной плотности тока $D=11000 \text{ А/м}^2$, концентрации сульфата калия с (K_2SO_4)=50 г/л, продолжительности процесса $\tau=70$ мин., концентрации хлорида натрия с (NaCl)=100 г/л, напряжении высоковольтного разряда $U=16 \text{ кВ}$ и концентрации сульфата аммония с ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)=80 г/л.

Анализы электронной микроскопии и распределения частиц по размеру показали, что полученные образцы порошка никеля содержат частицы размером от 33 нм до 1,1 мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что содержание основного продукта порошка никеля составляет 99,7%. С помощью энергодисперсионной спектроскопии установлено, что порошок содержит небольшое количество примесей углерода и кислорода.

Список литературы

1. Edelman A.S. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. London: Institute of Physics Publishing, 1996.– 687p.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина И.И., Дзидзигури Э.Л. *Наноматериалы: учебное пособие*. 2-е изд.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.– 365с.
3. Morozov Yu. G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V. // *Inorganic Materials*, 2011.– Vol.47.– №1.– P.36.
4. Tokushige M., Nishikiori T., Ito Y. // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009.– Vol.39.–

- P.1665–1670.
- Oglezneva S.A., Bulanov V.Ya., Kontsevoi Yu.V., Ignat'ev I.E. // *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012.– Vol.2012.– №7.– P.654.
 - Юткин Л.А. *Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности.*– Л.: Машиностроение, 1986.– 253с.
 - Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. *Пробой жидкостей при импульсном напряжении.*– Томск: Изд-во НТЛ, 2005.– 488с.
 - Мальшев В.П. *Вероятностно-детерминированное отображение.*– Караганда: Фылым, 1994.– 373с.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ

А.А. Кобякова, Е.Ю. Лебедева

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 проблема переработки стеклобоя в России является актуальной. Использование отходов стекла не только решает экологические задачи, но и экономически целесообразно, так как производство стекла относится к высоко энерго- и материалоемким технологиям. В данной работе стеклобой используется для получения жидкостекольной композиции, которая аналогична по своим характеристикам силикатной краске. Силикатные покрытия, получаемые на основе жидкого стекла, обладают такими преимуществами перед другими видами красок как экологичность, безопасность и долговечность [1]. Промышленное жидкое стекло получают автоклавным растворением силикат глыбы, которую синтезируют при температурах выше 1000 °С. Либо по щелочной технологии, путем автоклавного растворения кремнеземистого компонента в растворе едкой щелочи [2].

Цель работы – установить принципиальную возможность получения из стеклобоя жидкостекольной композиции, используемой в качестве основы для силикатной краски. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: разработка состава исходной смеси; определение режима синтеза жидкого стекла; определение силикатного модуля синтезированной композиции; приготовление на основе жидкостекольной композиции силикатной краски.

Силикатная краска состоит из жидкого стекла и порошкообразного наполнителя, в состав которого входят цинковые белила, углекислый кальций, тальк и кремнеземистый компонент. Процесс приготовления жидкостекольной композиции и ее хранение не должны сопровождаться гелеобразованием, что сокращает жиз-

неспособность краски. Поэтому содержание кремнезема должно быть оптимальным как с точки зрения эксплуатационных характеристик краски, так и сохранения ее вязкости и текучести [3].

Для получения жидкого стекла из стеклобоя опробованы два состава. Первый состав синтезировался из стеклобоя и твердого гидроксида натрия, путем активации смеси в вибрмельнице в течение 15 минут, с последующим добавлением горячей воды, щелочи и дополнительной активации в жидкой среде в течение 1,5 часов (состав 1). Во втором составе использован фторид аммония, который совместно со стеклобоем и некоторым количеством твердого гидроксида натрия активировали в планетарной мельнице 30 минут, после чего к смеси приливалась вода и активация продолжалась 1,5 часа (состав 2). На выходе получена однородная суспензия светло-серого цвета. Основной характеристикой жидкого стекла является силикатный модуль, представляющий собой соотношение оксидов SiO₂ и Na₂O. Водо- и атмосферостойкие силикатные покрытия получают на основе жидкого стекла с силикатным модулем не ниже 2,75. Экспериментальным путем установлено, что композиция первого состава имеет низкий модуль 0,76, что является недостаточным для приготовления краски. Кроме того, данная суспензия не устойчива, наблюдается расслоение. Во втором случае, значение силикатного модуля составило 1,95, суспензия отличалась устойчивостью и отсутствием расслоения. Данная композиция использована для приготовления силикатной краски. Полученная композиция с частичной заменой жидкого стекла и полной заменой

кремнеземистого компонента по основным характеристикам, таким как степень меления, укрупненность и вязкость, аналогична композиции из промышленного стекла с дополнительно введенным кремнеземистым компонентом.

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.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ОЛОВА (IV) НА ВОДОСТОЙКОСТЬ НАТРИЙСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

И.С. Ковязина¹, С.Г. Власова¹, Г.В. Нечаев²
 Научный руководитель – к.т.н., доцент С.Г. Власова¹

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

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, Inna12.03@yandex.ru

Технологии энергосбережения совершенствуются учеными по всему миру. На данный момент перед ними стоит вопрос об улучшении твердого электролита в химическом источнике тока (ХИТ). Рассматривая альтернативные материалы, все больший интерес ученые концентрируют на стеклообразных материалах, которые, по сравнению с керамикой, показывают следующие технологические преимущества: более высокая прочность, беспористость, легкость обработки [1].

Целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств системы стекол $\text{SnO}_2\text{--Na}_2\text{O--SiO}_2$ составов, приведенных в таблице 1.

Стекла синтезировали в алундовом тигле, затем производили отливку заготовок в виде стержней в графитовую форму. Исходя из температуры стеклования, которая предварительно рассчитывалась, и затем подтверждена методом ДСК, выбиралась температура отжига для каждого образца. Измерение проведено с использованием STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) в платиновых тиглях в интервале температур 35–1000 °С

со скоростью нагрева 10 °С/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Эти данные важны в первую очередь при варке стекла, так как необходимо избежать кристаллизации стекла, чтобы оно обладало необходимыми свойствами.

Значимыми свойствами для использования данных стекол в качестве твердого электролита являются электропроводность и водостойкость. Нами было рассмотрено влияние оксида олова (IV) на водостойкость полученных стекол.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол

№ состава	Состав, мол. %		
	Na ₂ O	SnO ₂	SiO ₂
1	37,9	1,0	61,1
2	37,9	3,0	59,1
3	37,9	5,0	57,1
4	37,9	6,0	56,1
5	37,9	7,0	55,1
6	37,9	8,0	54,1

Водостойкость стекол была определена воздействием 100 мл дистиллированной воды (98 °С) в течение 1 ч. на каждый образец стекла выбранного состава. Чтобы выполнить данный анализ, были подготовлены стеклянные образцы (8×5×5 мм). Затем они промывались в спирте и высушивались до постоянной массы (70 °С) (точность взвешивания 10⁻⁴ г). Определить скорость растворения (D_r) можно, зная убыль массы образца (Δm), площадь поверхности (S) и время

воздействия воды ($t=60$ мин) по формуле:

$$D_r = \Delta m / (S \cdot t).$$

По результатам эксперимента полученные данные о водостойкости изучаемых стекол указывают, что с увеличением содержания оксида олова(IV) растет гидролитическая устойчивость натрийсиликатных стекол. Это позволяет рассматривать данные стекла для дальнейшего изучения с целью возможного использования в качестве твердого электролита.

Список литературы

1. Hayashi A. Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M. // *Nat. Commun.*, 2012.– Vol.3.– P.856–861.
2. Alexander M.G. // *Solid State Ion.*, 1987.– Vol.22.– P.257–260.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) В ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ С ДОБАВКОЙ ЗОЛЯ SnO₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

А.О. Конаков

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

Белорусский государственный университет
220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14

Электрохимическое осаждение меди на изделия из стали и чугуна востребовано как для защиты от коррозии и придания декоративного внешнего вида путем последующих финишных обработок, так и для обеспечения герметично-

сти нарезных соединений топливопроводов и различных деталей. Используемые в промышленности электролиты меднения не предназначены для непосредственного покрытия изделий из стали и чугуна, поскольку при контакте с

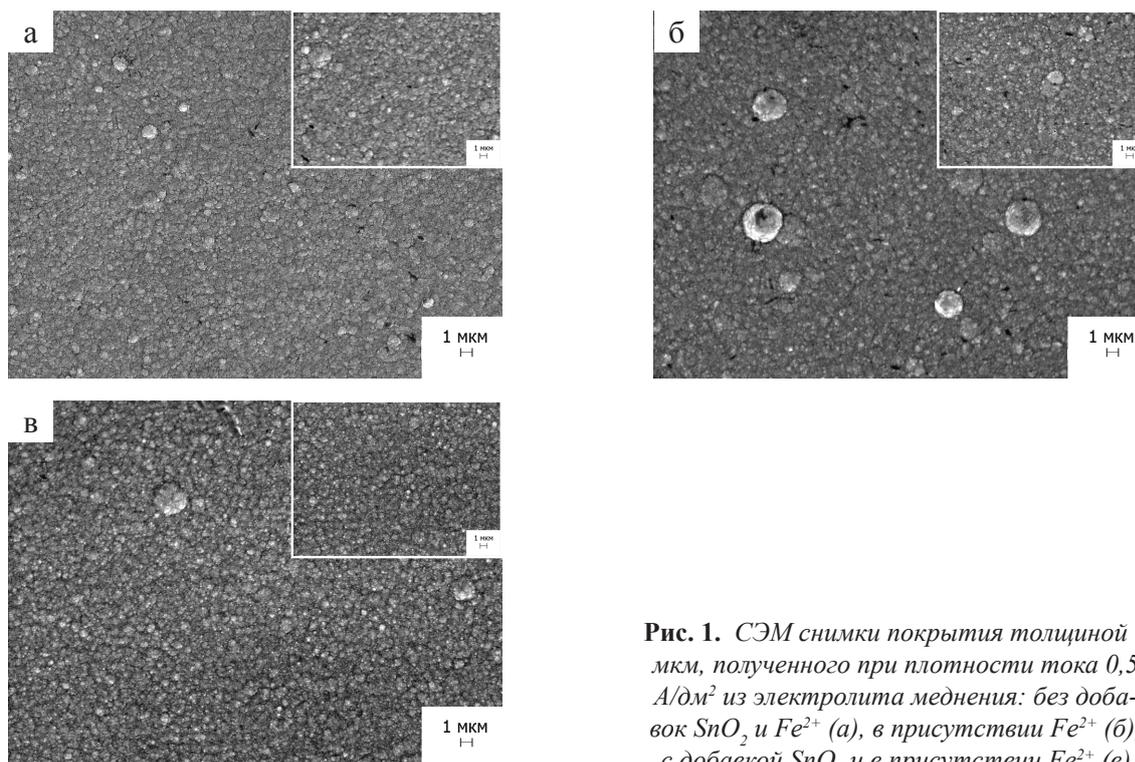


Рис. 1. СЭМ снимки покрытия толщиной 6 мкм, полученного при плотности тока 0,5 А/дм² из электролита меднения: без добавок SnO₂ и Fe²⁺ (а), в присутствии Fe²⁺ (б), с добавкой SnO₂ и в присутствии Fe²⁺ (в)

электролитом протекают процессы контактного вытеснения меди, коррозии железа. В результате покрытия получаются рыхлыми, с плохой адгезией. Для обеспечения адгезии к основе и плотности медных покрытий наносят специальные подслои и вводят в электролиты органические добавки, которые значительно удорожают процесс и ухудшают экологические показатели производства. Перспективным является введение в электролиты дешевых неорганических добавок и использование слабощелочных электролитов. Недавно был предложен модифицированный слабощелочной пирофосфатный электролит меднения с добавкой золя диоксида олова [1]. Было показано, что при определенном режиме электроосаждения образуются довольно плотные мелкозернистые покрытия, а коррозия стали в коллоидном электролите замедлена, что обеспечивает не только плотность покрытия, но и его адгезию к подложке. Тем не менее, полностью избежать попадания ионов железа в электролит не удалось.

В данной работе показано, что накопление в пирофосфатном электролите меднения ионов железа (например до концентрации 20 мМ, соответствующей эксплуатации раствора в течение 1 месяца), приводит к получению пористых покрытий (рис. 1, а и б). Введение в электролит золя SnO_2 позволяет получать очень плотные мелкозернистые покрытия даже в присутствии ионов железа (рис. 1, в).

Список литературы

1. Конаков А.О., Воробьева Т.Н., Насонова Д.И. // Свиридовские чтения, 2016.– Вып.12.– С.76–88.

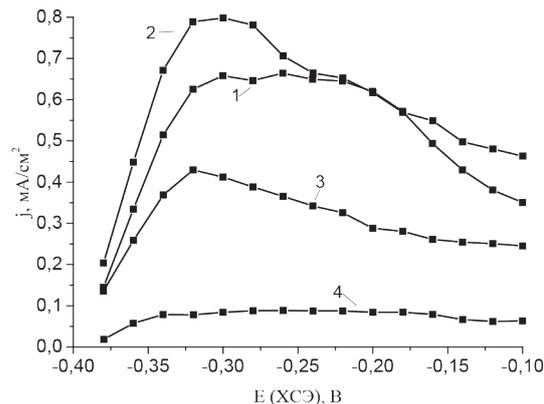


Рис. 2. Анодные кривые растворения стальных электродов с медным покрытием в электролите меднения: без добавок SnO_2 и Fe^{2+} (1), с добавкой SnO_2 (2), с добавкой Fe^{2+} (3), с добавками SnO_2 и Fe^{2+} (4)

На рисунке 2 представлены кривые анодного окисления стального электрода с медным покрытием толщиной 6–7 мкм, в 0,5М растворе H_2SO_4 . Результаты коррозионных испытаний методом вольтамперометрии свидетельствуют, что защитная способность покрытий, осаждаемых из пирофосфатного электролита меднения в условиях накопления в нем ионов Fe^{2+} , резко увеличивается при введении в раствор золя диоксида олова.

Ток анодного растворения в случае покрытий, осажденных в присутствии обеих добавок (золь диоксида олова и ионы Fe^{2+}) в 8 раз меньше тока в случае покрытий, осажденных без добавок.

РАСЧЕТ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ УСТАНОВКИ ОСУШКИ ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ WOLFRAM MATHEMATICA

А.А. Корнев

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Беляев

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

В настоящее время в мире все больше внимания уделяется вопросам обеспечения безопасности на высоком уровне защиты окружающей среды, промышленной безопасности и охране труда на производстве. Высокие темпы роста со-

временного производства в России влекут увеличения сложного современного оборудования, что неизбежно увеличивает количество несчастных случаев на производстве.

Согласно статистике каждый пятый не-

счастливый случай на производстве связан с поражением электрическим током [1]. А одним из видов аварий на производственном объекте является взрыв технологического оборудования из-за нарушения технологического режима и правил эксплуатации.

Внедрение новейших технологий, использование современного электрооборудования и обеспечение безопасности работников делают проблему защиты от поражения электрическим током и превышения предельно допустимого давления все более актуальной. В настоящее время не существует программы, обладающей комплексным расчетом всех способов защиты оборудования, здоровья и жизни работника.

Целью работы является создание программы, учитывающей все требования по проектированию и расчету средств защиты установки осушки попутного нефтяного газа.

Задачей является расчет и проектирование средств коллективной защиты от воздействия электрического тока в соответствии с нормативной документацией электробезопасности РД 34.21.122–87 [2] и средств защиты от превышения предельно допустимого давления в соответствии с требованиями Ростехнадзора по методике, изложенной в ГОСТ Р 12.2.085–2002 [3] с использованием программного обеспечения Wolfram Mathematica.

На базе программного обеспечения Wolfram

Mathematica была создана программа по расчету средств коллективной защиты установки осушки газа от воздействия электрического тока и превышения предельно допустимого давления. Программа позволяет производить точный комплексный расчет, что дает повышение качества проектирования средств защиты.

Так как безопасная эксплуатация оборудования напрямую зависит от качества проектирования средств защиты, то представленная программа решает актуальную проблему обеспечения безопасности на производстве.

По результатам расчета в качестве средств коллективной защиты от воздействия электрического тока был выбран молниеотвод высотой 25 м. В качестве заземляющего устройства – вертикальный стержневой электрод длиной 3 м, закопанный на глубину 6 м.

Для предотвращения повышения предельно допустимого давления – полноподъемный фланцевый клапан типа СППК с рычагом для принудительного подрыва и продувки СППК4Р-16. Условное давление 1,6 МПа. Исполнение 17с13нж, характеристика среды Н – неагрессивная, диаметром седла $d_c = 142$ мм из приложения, пружина №304 на давление настройки.

Данные средства защиты удовлетворяют необходимым требованиям государственных стандартов.

Список литературы

1. Министерство энергетики. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://minenergo.gov.ru/node/4497>, свободный.
2. РД 34.21.122-87 Инструкция по устройству молниезащиты зданий и сооружений.
3. ГОСТ 12.2.085-2002. Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности.
4. Беляев В.М., Миронов В.М., Сечин А.И. Расчет и проектирование средств защиты. Томский политехнический университет. 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 184с.

СИНТЕЗ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Крамаренко

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kingyry1221@yandex.ru*

Быстрое развитие техногенной сферы приводит к ее неблагоприятному воздействию на организм человека. Экологически неблагоприятная обстановка может приводить к таким заболеваниям как снижение плотности костей, остеопороз и пародонтоз и др. Все это связано с кальциевой недостаточностью в организме человека (в виде гидроксиапатита – ГА). Использование искусственно синтезированного ГА началось еще в 70 х годах прошлого столетия. Без этого материала невозможно представить современную ортопедию и стоматологию. Синтетический ГА кальция представляет собой высококристаллический материал, выдерживающий значительные механические нагрузки за счет введения упрочняющих добавок [1]. В последнее время стали появляться работы [2] по исследованию «пористого» ГА, который приводит к более эффективному образованию костной ткани.

Целью данной работы было получение синтетического ГА кальция с развитой внутренней структурой из водных растворов. Микрокристаллические порошки ГА можно получать методом гомогенного осаждения или при проведении синтеза в присутствии веществ, которые увеличивают вязкость среды и переводят процесс в диффузионную область, снижая скорость осаждения. В качестве таких веществ используют глицерин, коллаген, желатин и др. [3].

На основе отработанного ранее гомогенного синтеза с ЭДТА [3], был предложен способ получения ГА в присутствии высокомолекулярных соединений, таких как пектин (ГОСТ 29186

91), желатин (ГОСТ 11293 89), агар-агар (ГОСТ 17206 96).

В качестве исходных реагентов использовали нитрат кальция (ч.д.а) или хлорид кальция (ч.д.а) и гидрофосфат аммония (ч.д.а).

К 100 мл раствора пектина с концентрацией 1,5% (масс.) по каплям добавляли 50 мл CaCl_2 0,1 М в течение 10 мин., затем добавляли 50 мл $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,1 М в течение 3 мин., приливали 20 мл раствора аммиака. При этом pH раствора поддерживали в интервале 12–14.

В результате синтеза был проведен расчет диаметра частиц седиментационным анализом [4]. Так же были определены размеры частиц с помощью анализатора размера частиц DelsaMax Pro (США). Полученные данные показали хорошую сходимость. В синтезированном ГА преобладают частицы с размером 8–10 мкм.

Далее осадки отфильтровывали на воронке Бюхнера и прокачивали при температуре 900 °С. После чего были определены истинная плотность по ГОСТ 7025 91 [5]. Плотности порошков с пектином, желатином и агар-агаром составили 2,01, 1,28 и 3,42 г/мл, соответственно. Причем, плотность естественного ГА составляет 3,16 г/см³ [6].

Таким образом, экспериментально была показана возможность синтеза микрокристаллического порошка с использованием гелеобразующих реагентов, способствующих кристаллизации ГА. Тем самым эта методика схожа с образованием костной ткани (синтез гидроксиапатита кальция в белковой матрице).

Список литературы

1. *Рассказова Л.А., Сравнение различных ионзамещенных гидроксиапатитов, полученных по СВЧ-технологии / Л.А. Рассказова, Н.М. Короченко // Вестник КузГТУ.– 2013.– №2.– С.88–90.*
2. *Патент 2376019 Российская Федерация, МКП А61К 31/722, А61К 33/06, А61Р 19/08. Пористые композиционные материалы на*

основе хитозана для заполнения костных дефектов / Баринов С.М., Смирнов В.В., Федотов А. Ю., Комлев В.С., Фадеева И.В., Сергеевна Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН ФГУ «Московский

- научно исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена Росмедтехнологий». – Оpubл. 20.12.2009. – Бюл. №5. – 8с.
3. Леонова Л.А. Синтез гидроксипатита и формирование биоактивных покрытий из композиционных материалов на его основе и сверхвысокомолекулярного полиэтилена на титане: Дис. канд. техн. наук: 05.17.02. – Защищена 18.06.2010; Утв. 08.10.2010: 04830005565. – Томск, 2010. – 183с. – Библиогр.: С.47–58.
 4. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Седиментационный анализ суспензий. – Самара: Изд-во Самарского государственного технического университета, 2006. – 13с
 5. ГОСТ 7025-91. Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. – Введ. 1991-07-01. – М.: Стандартинформ, 2006.
 6. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: STT, 2001. – 480с.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА СЖИГАНИЕМ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ КАРБОНАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ, ОКСИДОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

В.В. Кривошеина

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

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

В настоящее время интенсивно исследуется процесс химического связывания азота воздуха при высоких температурах (2000–2400 °С) [1]. Полученные нитриды алюминия, титана, циркония и гафния, ниобия, тантала, лантана, неодима и других элементов [2] тугоплавкие нитриды перспективны для получения нитрид содержащей керамики и нитриды лития, кальция, магния используются в качестве шихты при получении кубического нитрида бора [3].

Целью настоящей работы было получить нитриды лития, натрия, магния и кальция в условиях горения смеси нанопорошка (НП) алюминия с соответствующими добавками.

Для приготовления смесей использовали НП алюминия, полученный с использованием установки «УДП-4Г» [4] в качестве газа-среды использовали аргон. Содержание металлического алюминия в НП составляло 91 мас.%, а площадь удельной поверхности была 16 м²/г. Для приготовления смесей в случае щелочных металлов использовали соответствующие реактивы – карбонаты. Смесей со щелочно-земельными элементами готовили с использованием оксидов магния и кальция. Для каждого элемента приготавливали смеси с НП алюминия следующего массового состава: 0,5 : 3,5; 1 : 3; 2 : 2; 3 : 1.

Предварительно смеси подвергали дифференциальному термическому анализу (ДТА) (термоанализатор STD Q600) Научно-аналитического центра ТПУ. Точность определения температуры 0,001 °С. Точность измерения теплового эффекта была не хуже $4 \cdot 10^{-6}$ Дж. По результатам ДТА определяли параметры активности смесей для получения данных о не пиррофорности смесей [5]. Сжигание смесей проводили на стальной подложке: навеске придавали коническую форму и горение инициировали нагретой электрическим током спиралью. Продукты сгорания дезагрегировали растиранием в ступе, просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм и проводили рентгенофазовый анализ (РФА). Для этого использовали дифрактометр «Дифрей-401» с железной рентгеновской трубкой.

Согласно полученным результатам в продуктах сгорания смесей НП алюминия с соответствующими добавками изучаемых элементов кристаллические фазы нитридов не обнаружены. В то же время продукты сгорания смесей НП алюминия с карбонатом лития (0,5 : 3,5) окрашивались в красно-оранжевый цвет, который на воздухе при хранении переходил в серый цвет. Наиболее вероятно, что нитриды образовывались в процессе горения как промежуточные

продукты и распались из-за высокой температуры при горении [6].

Кроме того в условиях горения смесей НП алюминия с оксидом магния в одну стадию образовывалась кристаллическая фаза алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$), что представляет интерес для получения керамических материалов.

В работе обсуждаются возможные спосо-

бы стабилизации нитридов в продуктах горения смесей НП алюминия с соответствующими соединениями. К настоящему времени опробованы следующие методы по стабилизации нитридов: облучение горячей навески

УФ-излучением, постоянным магнитным полем, действием синхротронного излучения, что дало возможность увеличить выход нитрида алюминия до 83%.

Список литературы

1. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. // Физика горения и взрыва. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе, 1990.– Т.26.– №2.– С.71–72.
2. Ильин. А.П. // Геохимия. О возможности образования нитридов в геохимических процессах, 1993.– №9.– С.1371–1374.
3. Боримский А.И., Белявина Н.Н., Маркив В.Я. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Синтез и свойства крупнозернистого кубического нитрида бора, полученного с использованием дополнительных
4. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. // Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH&Co/KG, 2012.– 274с.
5. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. // Физика горения и взрыва. Об активности порошков алюминия, 2001.– Т.37.– №4.– С.58–62.
6. Самсонов Г.В. Нитриды.– Киев: Наукова Думка, 1978.– 356с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ОЛОВО НА ИХ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

А.А. Кудачко

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

Белорусский государственный университет

220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14, anton1995chem@gmail.com

Покрытия из сплава Ni–Sn применяются в электронной технике в качестве защитно-декоративных благодаря их высокой твердости, коррозионной устойчивости и износостойкости. В гальванотехнике для их получения наиболее часто используют кислый фторидно-хлоридный электролит. В литературе описано множество составов такого электролита, в которых варьируются концентрации хлоридов Ni(II) и Sn(II), фторидов натрия или аммония, pH, а также вводятся добавки (как правило, ПАВ) для улучшения свойств получаемых покрытий [1, 2]. К сожалению, из литературных источников не удастся оценить влияние различных факторов (концентрация компонентов в растворе, pH, плотность тока, наличие добавок) на состав, микроструктуру и свойства покрытий.

Цель данного исследования – комплексное изучение этих факторов и поиск условий электрохимического осаждения плотных покрытий из сплава Ni–Sn с содержанием никеля не менее 30 ат.%, отличающихся отсутствием внутренних напряжений и хорошей адгезией. Интерес именно к таким покрытиям обусловлен наличием в них фаз интерметаллидов, обеспечивающих способность к пайке и коррозионную устойчивость.

Электрохимическое осаждение покрытий Ni–Sn проводили на медную фольгу из фторидно-хлоридного электролита, содержащего хлориды никеля(II) и олова(II), фторид натрия или аммония согласно рекомендациям [1], варьируя концентрацию компонентов, pH от 2,5 до 4,5, температуру в пределах 20–60°C, плотность

тока от 0,5 до 1,5 А/дм², содержание добавки ПАВ ОС-20.

Содержание металлов в сплаве определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа, морфологию поверхности покрытий – методом сканирующей электронной микроскопии, фазовый состав сплава – методом рентгенофазового анализа (РФА). Коррозионную устойчивость сплава оценивали по уносу массы в коррозионной среде, а адгезию покрытий к подложке – методами отслаивания липкой лентой и нанесения сетки царапин.

Установлено, что осаждение равномерных полублестящих покрытий Ni–Sn происходит из электролита, содержащего фторид натрия, хлориды никеля(II) и олова(II) с концентрацией, вдвое меньшей, чем рекомендовано в [1], при рН 4,0 и плотностях тока 0,5–1,0 А/дм². Увеличение концентраций компонентов до значений, рекомендованных в литературных источниках, не влияет на скорость роста покрытий, их состав и внешний вид. Замена NaF на NH₄F приводит к осаждению напряженных покрытий с трещинами. При уменьшении рН до 2,5 покрытия практически перестают осаждаться, а при повышении рН до 4,5 электролит становится нестабильным по отношению к гидролизу хлорида олова(II) и ухудшается качество покрытий. При повышении плотности тока более 1,0 А/дм² появляются трещины и черные полосы на поверхности. Изменение плотности тока от 0,5 до 1,0 А/дм² не влияет на содержание металлов в сплаве: оно составляет ~66 ат. % Sn и ~34 ат. % Ni. Скорость роста покрытий, определенная гра-

виметрически с учетом соотношения металлов в сплаве, составляет 10–20 мкм/ч в зависимости от плотности тока в указанных пределах.

При добавлении в электролит ОС-20 осаждаются серебристо-белые рыхлые и пористые покрытия (размер пор 0,5–1 мкм), содержащие более 90 ат. % олова, что можно объяснить ингибирующим действием добавки на разряд ионов никеля.

Покрытия, полученные в оптимальных условиях из электролита без добавки ОС-20, равномерны, имеют мелкозернистую и плотноупакованную структуру (размер частиц 0,6–1,2 мкм при толщине покрытий 3 мкм), а данные РФА указывают на наличие в них фаз интерметаллидов Ni₃Sn₄ и NiSn. Последняя фаза отсутствует на диаграмме состояния системы Ni–Sn.

Коррозионные испытания в растворах серной кислоты, гидроксида натрия, хлорида натрия показали, что покрытия, полученные в оптимальных условиях, характеризуются повышенной устойчивостью в этих средах в сравнении с никелевыми покрытиями. Данный факт обусловлен как фазовым составом покрытий (наличие фаз интерметаллидов), так и их плотноупакованной структурой. Покрытия Ni–Sn характеризуются хорошей адгезией к подложке, а судя по отсутствию трещин или отслаивания при нанесении сетки царапин, являются ненапряженными. Покрытия хорошо паяются даже после хранения 3–4 месяца. При соблюдении постоянства рН электролит стабилен и длительное время пригоден для электрохимического осаждения покрытий.

Список литературы

1. Зенин В., Спиридонов Б., Березина Н., Кочергин А. // *Технологии в электронной промышленности*, 2007. – №7. – С.32–34.
2. Jalota S.K. // *Metal Finishing*, 1999. – Vol.97. – №1. – P.325–327.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АЛЮМИНАТА БАРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е.Е. Кузнецова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, katerina94_nsk@mail.ru

На сегодняшний день одними из основных объектов исследования в материаловедении являются люминесцентные материалы различного

назначения. Люминофоры на основе алюмината бария обладают высокой яркостью излучения и длительностью послесвечения, имеют широкий

спектр цветов свечения в зависимости от вводимого иона-активатора и поэтому находят огромное практическое применение.

Цель данной работы заключалась в получении люминесцентных материалов на основе моно алюмината бария с различным содержанием иона европия (III), исследовании и сравнение люминесцентных свойств полученных образцов.

Для золь-гель синтеза люминофоров использовали в качестве источников катионов карбонат бария и свежесажженный гидроксид алюминия, в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту, ион-активатор вводили в виде оксида европия (III), растворенного в концентрированной азотной кислоте. Мольное соотношение реагентов $\text{Eu}^{3+}:\text{Ba}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}=n:(1-n):2:6$, где $n=0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$. После получения золя, его высушивали, используя термическую обработку (температура 130°C) и микроволновое воздействие (частота излучения 2450 ± 49 МГц, мощность 360 Вт). С целью формирования кристаллической структуры, синтезированные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре 1000°C [1].

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Agilent CaryEclipse (импульсная Хе-лампа).

При исследовании люминесцентных характеристик установлено, что в коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции образцов наблюдается интенсивная полоса ($\lambda_{\text{max}}=250\text{--}260$ нм), указывающая на передачу энергии возбуждения от иона O^{2-} на ион Eu^{3+} ($\text{O}2p \rightarrow \text{Eu}5d$). Также в спектрах возбуждения присутствует ряд узких, меньших по интенсивности полос в области $350\text{--}500$ нм, относящихся к внутриконтинуальным $4f\text{--}4f$ – переходам европия ${}^7F_0\text{--}{}^5D_4$, ${}^7F_0\text{--}{}^5G_2$, ${}^7F_0\text{--}{}^5L_6$, ${}^7F_0\text{--}{}^5D_3$, ${}^7F_0\text{--}{}^5D_2$, на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466

нм соответственно.

Спектр люминесценции состоит из характеристических узких линий эмиссии иона Eu^{3+} , соответствующих переходам электронов внутри $4f$ -оболочки. По литературным данным выявлено, что ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ – магнитный дипольный переход, а ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ – вынужденный электрический дипольный переход. Интенсивность магнитного дипольного перехода в значительной степени зависит от окружения иона Eu^{3+} , переход ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ непосредственно отражает расщепление под влиянием кристаллического поля решетки уровня 7F_1 [2]. Переход ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ представляет собой «гиперчувствительный переход», это означает, что его интенсивность много больше изменяется под влиянием локальной симметрии иона Eu^{3+} , чем интенсивности других переходов. Использование микроволнового излучения и увеличение содержания ионов европия приводит к росту симметрии окружения Eu^{3+} и более интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход ${}^5D_0\text{--}{}^7F_1$ при $\lambda_{\text{max}}=595$ нм. Следовательно, решетка становится более симметричной, при этом увеличение интенсивности происходит до содержания Eu^{3+} равного 0,75 моль. При дальнейшем повышении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие усиления безызлучательных процессов. В случае термической обработки геля максимальная люминесценция наблюдается при содержании Eu^{3+} 0,1 моль и $\lambda_{\text{max}}=620$ нм, что соответствует переходу ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$.

Люминофор, полученный при помощи микроволнового воздействия, имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом, полученным с использованием термической сушки геля, кроме того происходит изменение соотношения интенсивности основных полос излучения, что свидетельствует о структурных различиях в синтезированных кристаллофосфорах.

Список литературы

1. Selyunina L., Mishenina L., Kuznetsova E., Belyaninova T. Sol-Gel Synthesis of Fluorescent Materials Based on Barium Aluminate // AIP Conference Proceedings, 2016.– 1772p.– 020008-1–020008-8.
2. Marcoc. V. dos S. Rezende, Paulo J. Montes, Mario E.G. Valerio, Robert A. Jackson The optical properties of Eu^{3+} doped BaAl_2O_4 : A computational and spectroscopic study // Optical Materials, 2012.– Vol.34.– P.1434–1439.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЁТА ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ КЛАПАНОВ

А.С. Кукарин

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Беляев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alex.77708@mail.ru

В данной работе предоставлен расчёт предохранительного клапана по общеизвестной программе VALVESTAR и по программе, разработанной нами в Wolfram Mathematica. Произведено сравнение результатов расчёта с целью выявления недостатков и преимуществ.

Защита аппаратов от превышения давления является одной из важнейших задач на сегодняшний день при разработке оборудования. В современном химическом машиностроении особенно остро стоит проблема в правильном расчёте и подборе защитных устройств, в частности предохранительных клапанов. Обеспечение безопасности при ведении технологического процесса посредством установки предохранительных клапанов и выбор среды, в которой он будет рассчитываться, является актуальной задачей.

Цель проекта – расчет и подбор предохранительного клапана от превышения давления для ректификационной колонны непрерывного действия.

Задачей является разработка пошаговой методики расчета и подбора предохранительного клапана в общеизвестной программе VALVESTAR, а также по программе, разработанной нами в Wolfram Mathematica с дальнейшим сравнением результатов расчёта.

С использованием программы VALVESTAR 7.2.3, разработанной немецкой компанией LESER, был рассчитан и подобран полноподъемный предохранительный клапан типа 4884.8842 с минимальным допустимым давлением 0,04 МПа и максимальным допустимым давлением 1,6 МПа. Максимально допустимая

температура 110 °С. Проходное сечением седла $d_0 = 23$ мм и материал корпуса 316L по стандарту ASME. Российский аналог стали – 03X16H15M3.

Расчет и подбор предохранительных устройств, так же возможен в соответствии с ГОСТ 12.2.085-2002.

Разработана программа расчёта на базе Wolfram Mathematica. В расчёта подобрали следующий предохранительный клапан: пружинный полноподъемный фланцевый клапан типа СППК4Р-16 с диаметром 142 мм на условное давление 1,6 МПа. Исполнение 17с17нж, характеристика среды А – агрессивная, клапан работает при максимальной температуре $t = 450$ °С.

Выполнена проверка выбранного клапана по формуле Росгортехнадзора, которая удовлетворяет требованиям.

В результате расчёта получили разные типы клапанов, которые удовлетворяют условиям процесса. Также стоит отметить, что подбор диаметра проходного сечения зависит от пропускной способности клапана, и варьирую им, можно изменять этот диаметр, что позволяет выбирать разные типы клапанов. В программе VALVESTAR уже осуществляется пересчёт на весь диапазон пропускной способности, что позволяет нам выбирать нужный нам клапан в зависимости от условий процесса, в то время как в программе, разработанной в Wolfram Mathematica придётся в ручную производить перерасчёт. Также в программе Wolfram Mathematica разработали собственную методику расчёта, которая позволяет рассчитать любой клапан, подстраивая программу расчёта под нужды пользователя с пошаговым изложением расчёта.

Список литературы

1. Дыднерский Ю.А., *Процессы и аппараты химической технологии*. 2-е изд., перераб. и дополн.– М.: Химия, 2010.– 493с.
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов*.– Л.: Химия, 2007.– 575с.
3. РД 51-0220570-2-93. *Клапаны предохранительные. Выбор, установка и расчёт*, 1993.– 33с.
4. Огородников С.К. *Формальдегид*.– Л.: Химия, 1984.– 280с., ил.
5. ГОСТ 12.2.085-2002. *Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности*.– М.: 2003.– 8с.
6. Беляев В.М., Миронов В.М., Сечин А.И. *Расчёт и проектирование средств защиты*. 2-е издание.– Томск: ТПУ, 2014.– 188с.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА

Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко

Научные руководители – к.т.н., ст. преподаватель В.И. Романовский; к.х.н., ассистент Е.В. Крышилович

*Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, helb@yandex.ru*

Дефицит ванадиевой продукции в Республике Беларусь как одного из основных элементов промышленного производства оценивается десятками тонн. Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья являются отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства (ОВК), твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях и продукты глубокой переработки нефти: кокс термоконтактного крекинга, гудрон. Суммарный объем ванадийсодержащих отходов на предприятиях в настоящее время составляет около десятки тысяч тонн. Концентрация ванадия в промышленных отходах в 10–100 раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье. Данное преимущество вторичного ванадиевого сырья значительно облегчает его рекуперацию.

На протяжении последних 10 лет на кафедре общей и неорганической химии БГТУ (Минск) ведется активная работа по разработке способов комплексной переработки ванадийсодержащих промышленных отходов с целью выделения из них ценных компонентов [1, 2], а также разработка способов получения новых материалов на основе продуктов переработки этих отходов для решения задач ресурсосбережения и импортозамещения в лакокрасочной, стекольной, керамической, строительной, металлургической и других областях промышленности [3–5].

Целью данной работы явилось изучение фотокаталитической активности ортованадата висмута, полученного из продуктов переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства [3, 4].

Фотокаталитические свойства образцов были исследованы в реакции фотокаталитического окисления водного раствора красителя кислотного телон синего [6]: молекулярная формула $C_{26}H_{16}N_3Na_3O_{10}S_3$; молекулярная масса 695,59 г/моль. Данный краситель используется для окраски шерсти, шелка, вискозы, кожи, бумаги.

Для определения длины волны, при которой

наблюдается максимальное поглощение света, снимали спектр на фотоэлектроколориметре КФК-3 в интервале длин волн 300–950 нм. Раствор кислотного телон синего имеет две полосы поглощения с максимумами при около 300 и 635 нм. Дальнейшие исследования проводили при длине волны, для которой наблюдается максимальное поглощение – 635 нм.

Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400. Диапазон излучения 240–320 нм, мощность лучистой энергии 36 Вт. Дозу облучения (Дж/см²) рассчитывали как произведение интенсивности излучения I (мВт/см²) и времени облучения t (с). Исследования проводились в стеклянных стаканчиках площадью 10,2 см². Объем обрабатываемого раствора красителя 50 мл. В процессе обработки постоянное перемешивание осуществлялось на магнитной мешалке. Т.о. доза облучения составляла

$$D = I \cdot t = 36 \cdot 1000 \cdot t / 10,2 = 3529,4 \cdot t \text{ Дж/см}^2.$$

Для исследований фотокаталитической активности $BiVO_4$ был проведен сравнительный анализ с несколькими другими веществами: 0) без катализатора; 1) композит ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 [4]; 2) Fe_2O_3 ; 3) $BiVO_4$, полученный из ОВК; 4) $Fe_{0,75}Bi_{0,25}VO_4$; 5) $Bi_{1,9}La_{0,1}Fe_4O_9$; 6) $Bi_2Fe_{3,9}Ti_{0,05}Co_{0,05}O_9$. Обработку УФ осуществляли в течение 45 мин., доза катализатора 1000 мг/дм³, концентрация исходного раствора красителя 10 мг/дм³.

Данные сравнительного анализа показали, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает композит ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 – эффективность очистки 23,3%, а у исследуемого образца $BiVO_4$ – 21%, что значительно превышает показатели эффективности очистки всех остальных исследуемых каталитических материалов. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что $BiVO_4$ обладает сравнительно высокими фотокаталитическими свойствами относительно материалов, используемых в условиях эксперимента.

Список литературы

1. Жарский И.М., Курило И.И., Крышилович Е.В., Харитонов Д.С. // Труды БГТУ. №3. Химия и технол. неорг. в-в, 2014.– №3(167).– С.29–32.
2. Крышилович Е.В., Орехова С.Е., Курило И.И., Жарский И.М. // Вес. Нац. акад. н-к Беларусі. Сер. хім. н-к., 2013.– №1.– С.30–35.
3. Харитонов Д.С., Акулич Н.Е., Крышилович Е.В., Опимах О.В., Курило И.И., Жарский И.М. // Вест. Казанского технол. ун-та, 2016.– Т.19.– №13.– С.36–41.
4. Жарский И.М., Курило И.И., Крышилович Е.В., Харитонов Д.С. // Труды БГТУ. №3. Химия и технол. неорг. в-в, 2015.– №3(176).– С.119–126.
5. Радченко С.Л., Радченко Ю.С., Орехова С.Е. // Стекло и керамика, 2009.– №4.– С.29–31.
6. Романовский В.И., Лихавицкий В.В., Пилипенко М.В. // Вода Magazine, 2016.– №12(112).– С.54–59.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ФТОРОМ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ГЕКСАФТОРИДА ИРИДИЯ

Д.И. Кушнарев, А.Н. Гилев, Д.В. Тимофеев
Научный руководитель – к.т.н. С.М. Зырянов

АО ПО «Электрохимический завод»

663690, Россия, Красноярский край, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная 1, psi@esp.ru

В работе приведены исследования кинетики процесса взаимодействия металлического иридия с фтором в процессе синтеза гексафторида иридия, применяемого в качестве прекурсора для получения иридиевых покрытий методом CVD. Основным способом получения гексафторида иридия является прямое фторирование тонкодисперсного порошкообразного иридия в реакторе проточного типа. Наряду с целевым процессом (образованием IrF_6) на границе раздела фаз «газ-твердое» (F//Ir) происходит образование непередельных фторидов иридия (IrF_{2-4}), которые являются причиной возникающих в системе диффузионно-кинетических затруднений, что необходимо учитывать при анализе кинетики процесса.

Исследования кинетики процесса фторирования иридия осуществляли на опытном модуле, смонтированном на основе термоанализатора NETZSCH STA 409 PC, адаптированного для работы в атмосфере фторидов. Конструктивно термоанализатор представляет собой вертикальный трубчатый никелевый реактор, на котором смонтирована высокотемпературная подъемная печь, а внутри расположены высокочувствительные весы, совмещенные с калориметрическим узлом. На измерительном плече весов укреплен тигель, в который помещается навеска металлического иридия. Газообразный фтор перед подачей в реактор очищали от примесей HF метода-

ми сорбции и криофильтрации. Образующийся газообразный IrF_6 эвакуировали из реактора и конденсировали в азотной ловушке.

Экспериментально определенный оптимум температур фторирования иридия находится в диапазоне 200–400 °С. Для изучения кинетики процесса в изотермических условиях были выбраны следующие реперные точки: 200 °С, 250 °С, 300 °С, 350 °С, 400 °С. Обработка экспериментальных данных по известным кинетическим уравнениям показала, что наиболее адекватной математической моделью для исследуемого процесса является уравнение Кранка–Гинстлинга–Броунштейна $(1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k\tau)$. В координатах данного уравнения коэффициент корреляции зависимостей $k = f(\alpha, \tau)$ был минимальным и не превышал величины допустимых отклонений, обусловленных погрешностью определения значений экспериментальных данных. Значения кажущихся констант скоростей реакции при различных температурах определяли графическим методом по тангенсам углов наклона аппроксимирующих прямых. На основе полученных расчетов был получен график зависимости логарифма найденных констант от обратной температуры, построенный в координатах уравнения Аррениуса $(\ln K_T - 1/T)$. Из температурной зависимости константы скорости определили предэкспоненциальный множитель $\ln K_0 = -1,1487$, $K_0 = 0,317$. По тангенсу угла на-

клона аппроксимирующей прямой определено значение кажущейся энергии активации реакции, $E = 29,6 \pm 3,94$ кДж/моль.

Зависимость степени превращения от времени для данного диапазона температур описывается уравнением:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = 0,317 \cdot \exp\left(\frac{29600 \pm 394}{RT}\right) \cdot \tau \quad (1)$$

Значение кажущейся энергии активации говорит о том, что процесс фторирования металлического иридия протекает в переходной области реагирования, т.е. лимитируется как диффузионными процессами (подвод фтора и отвод газообразных продуктов – IrF_5 , IrF_6), так и кинетическими, такими как окисление низших фторидов, образование которых препятствует диффузионным процессам. Исходя из этого,

можно заключить, что для повышения интенсивности процесса реакцию следует перемешивать, а также увеличивать температуру. Однако при температуре выше 400°C начинают преобладать процессы образования неперелых фторидов (IrF_5 и IrF_4), которые, возгораясь, выносятся из реакционной зоны и кристаллизуются в холодной части реактора, что препятствует их дальнейшему окислению до гексафторида. Таким образом, процесс переходит в кинетическую область реагирования, что отрицательно сказывается на практическом выходе целевого продукта. Поэтому для интенсификации процесса в производственных условиях рекомендуется использовать сырье как можно более тонкого измельчения, а сам процесс фторирования проводить при интенсивном перемешивании продуктов.

ВЛИЯНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА

Т.В. Логинова

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.П.Сивков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Мууская 9, LoginovaTanya1994@mail.ru

Биоминерализация – процесс осаждения минеральных фаз в результате активности микроорганизмов. Применение культур бактерий с целью осаждения CaCO_3 в поровом пространстве цементного камня, сопровождается значительным приростом прочности, поэтому использование микробиологической обработки вяжущих материалов с целью повышения качества продукта является перспективным направлением работы; к тому же, данный метод является естественным процессом и, соответственно, экологически безопасным. Эффективным способом использования данного процесса является введение культур бактерий в состав твердеющего цемента. В ходе выполнения данной работы исследовалось влияние микробиологической добавки на прочность цементного камня. Получение микробиологической добавки осуществлялось следующим способом: в колбу, содержащую 10 мл воды, культивировались бактерии *Bacillus Sphaericus*. При достижении бактериями максимальной концентрации в раствор добавляли микроцеллюлозу, в количестве 1 г. Раствор выдерживали в течение 24 часов, отфильтровывали и сушили 2 часа при 30°C . Полученную микробиологическую добав-

ку, состоящую из микроцеллюлозы с адсорбированными на нем спорами бактерий, смешивали с цементом в количестве 0,2 масс. % и затворяли при В/Ц=0,33. Также, для сравнения был исследован цемент с аналогичным количеством «чистой» микроцеллюлозы.

Результаты определения прочностных характеристик цемента представлены на рисунках 1–2. Установлено, что введение в состав цемента чистой микроцеллюлозы практически не оказывает влияния на прочность при изгибе. В то время как прочность цементных образцов с использованием микробиологической добавки к

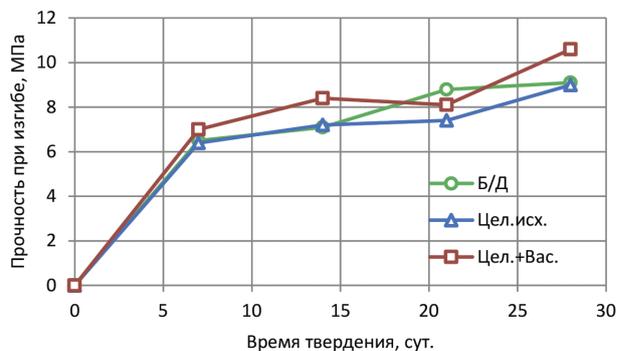


Рис. 1. Прочность цементных образцов при изгибе

28 суткам возрастает на 20% (рис. 1).

Также, при использовании микробиологической добавки в составе твердеющего цемента, увеличивается прочность образцов при сжатии. Установлено, что к 28 суткам прирост прочности образцов, содержащих бактерии *Bacillus Sphaericus* адсорбированных на микроцеллюлозе, составил 36% по сравнению с цементом, содержащим «чистую» микроцеллюлозу.

Таким образом, использование культур *Bacillus Sphaericus*, адсорбированных на микроцеллюлозе, в составе цемента приводит к улучшению его прочностных свойств. Применение микробиологической добавки позволит снизить вероятность разрушения изделия, в результате

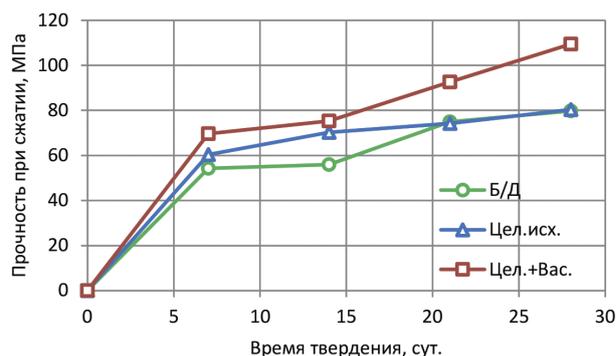


Рис. 2. Прочность цементных образцов при сжатии

залечивания бактериями микротрещин на этапе их зарождения, а также повысить стойкость цементного камня к агрессивным средам.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

А.И. Мальцева

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.П. Шавкунов

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, Shavkunov@psu.ru

В современной радиоэлектронике все большую роль начинает играть электрохимический суперконденсатор, который обладает лучшими рекуперативными свойствами, обеспечивает высокую пиковую мощность, выдерживает большое количество циклов «заряд-разряд» [1]. Основным направлением в исследованиях данной области является увеличение области идеальной поляризуемости углеродных электродов, которая на сегодняшний день для водных электролитов составляет 1,2 В, для электролитов на основе ионной жидкости – 2,7 В. Перспективными материалами для создания электродов суперконденсаторов является углерод различных модификаций, который обладает химической стойкостью, регулярной структурой и высоко развитой поверхностью, свойства которой легко воспроизводятся [2].

Целью работы является изучение электрохимических свойств высокочистого угольного электрода. Исследования проводились в растворах серной кислоты в диапазоне концентраций от 0,1 н до 12 н. Для установления влияния кислорода на электрохимические свойства угольного электрода измерения проводили в условиях естественной аэрации электролита и при деаэра-

ции аргоном. Контроль состояния поверхности угольного электрода осуществляли с помощью метода импедансной спектроскопии. Для изучения кинетики катодных и анодных процессов использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Анализ импедансных данных проводили с помощью эквивалентной схемы, состоящей из сопротивления раствора (R_s), последовательно соединенного с ним поляризационного сопротивления (R_p) и параллельного ему элемента постоянной фазы. Рассчитанные значения R_p и емкости C_d представлены в табл. 1, где 1 – исходная поверхность угольного электрода, 2 – после стадии окисления.

Поляризационное сопротивление исходной поверхности в растворе с естественной аэрацией составляет $342,09 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, после окисления поверхности это сопротивление снижается в 9 раз и составляет $38,34 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. При этом емкость увеличилась с $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$ до $3,40 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$. Для понимания механизма и кинетики процесса окисления измерения провели в деаэрированном растворе. Сопротивление в этих условиях увеличилось до $722,21 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, емкость уменьшилась и стала равной $0,10 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$. После окислительно-восстановительных про-

Таблица 1. Электрохимические параметры угольного электрода в 1 н растворе серной кислоты при 25 °С

	р-р с естеств. аэрацией		деаэрир. р-р	
	1	2	1	2
$R_p \cdot 10^{-3}$, Ом·см ²	342,09	38,34	722,21	115,28
$C_d \cdot 10^3$, Ф/см ²	1,00	3,40	0,10	1,54

цессов (ЦВА) R_p стало 115,28 кОм·см², значение C_d возрастает на порядок и становится равным $1,54 \cdot 10^{-3}$ Ф/см².

При прохождении первого цикла вольтамперной кривой с поверхностью существенных изменений не произошло. Область идеальной поляризуемости угольного электрода составляет 1,4 В. При прохождении следующих циклов (3 цикла), в катодной области появляется пик продуктов окисления, которые восстанавливаются на обратном ходе ЦВА. Это приводит к уменьшению области идеальной поляризуемости до

1 В. На восстановление продуктов в естественно аэрированном растворе на данный пик приходится $1,859 \cdot 10^{-3}$ Кл/см², в деаэрированном растворе – $0,455 \cdot 10^{-3}$ Кл/см².

Проведенные исследования показывают, что присутствие кислорода в электролите оказывает влияние на электрохимические свойства угольного электрода. Удаление кислорода из раствора позволяет снизить скорость протекания окислительно-восстановительных процессов, тем самым позволяет сохранить во всем интервале потенциалов область идеальной поляризуемости равной 1,4 В.

Список литературы

1. *Вервикишко Д.Е. Дисс. ... канд. техн. наук. – Москва: объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2014. – 132с.*
2. *Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. // Journal of Power Sources, 2006. – Vol.157. – P.11–27.*

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО

А.С. Манушина, Е.А. Дмитриева, С.Е. Курдюмова, А.О. Сапронов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, ГСП, А-47, пл. Миусская 9

Возведение современных зданий и сооружений требует применение материалов обладающих высокими эксплуатационными свойствами. Одним из путей решения задач по совершенствованию эксплуатационных характеристик материалов является их армирование различными видами фибр минерального или органического происхождения.

Для исследований было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активной минеральной добавкой метакаолин, модифицированное пластифицирующей и вододерживающей добавками и релаксируемым полимерным порошком (состав 1). Оптимальное содержание функциональных добавок было выбрано по проведенным ранее исследованиям.

Изучали влияние различных по природе волокон – полипропиленового (состав 2), базальтового (состав 3), полиакрилового (состав 4) и

высокомодульного стекловолокна (состав 5), которые вводили в ГЦПВ в количестве 0,4%.

Введение волокон приводит к изменению прочностных показателей (рис. 1). В присутствии базальтового волокна прочность при сжатии возрастает до 30,2 МПа, а при изгибе – до 14,1 МПа. Наименьшей прочностью характеризуется гипсоцементно-пуццолановый камень со стекловолокном (прочность 17,6 и 9,8 МПа, соответственно).

Введение в гипсоцементно-пуццолановое вяжущее волокон приводит к повышению водостойкости (K_v), морозостойкости и коррозионной стойкости (K_c) композиции (табл. 1).

Так коэффициент водостойкости повышается с 0,82 до 0,85 (с полипропиленовым волокном) и до 0,86 (с базальтовым волокном). Для этих же составов характерна меньшая открытая пористость (7,4–8,4%) и ниже водопоглощение

Таблица 1. Свойства гипсоцементно-пуццоланового камня с волокнами

Составы	K_v	W, %	$P_{отк}, %$	Снижение прочности после 20 циклов замораживания-оттаивания, %	K_c	Время до появления первых признаков коррозии
1	0,82	11,0	10,2	9,4	0,92	140
2	0,85	10,1	8,4	5,8	0,93	150
3	0,86	9,0	7,4	4,2	0,96	155
4	0,83	9,8	8,8	6,7	0,90	135
5	0,84	10,9	9,1	6,1	0,88	105

(9,0–10,1%). Для полиакрилового и стекловолокна эти значения близки к составу без волокон. Также, после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания, все составы являются морозостойкими, но наименьшее снижение прочности (4,2%) характерно для состава 3 с базальтовым волокном (см. табл. 1).

Коррозионная стойкость гипсоцементно-пуццоланового камня с волокнами оценивалась двумя методами: при погружении в 3%-ый раствор сульфата натрия и в камере солевого тумана. Коэффициент коррозионной для составов с полипропиленовым и базальтовым волокнами коэффициент коррозионной стойкости повышается до 0,93–0,96. Также эти составы показали наилучшие результаты в камере солевого тумана: время до появления первых признаков коррозии составляет 150–155 ч.

Изучение влияния волокон на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего показало,

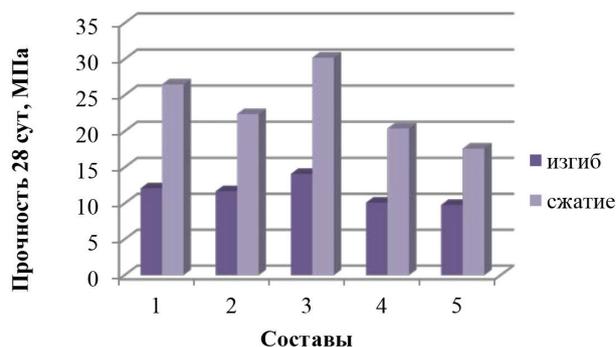


Рис. 1. Влияние волокон на прочностные характеристики ГЦПВ

что наилучшими характеристиками обладает состав с базальтовым волокном: прочность при изгибе 14,1 МПа, при сжатии – 30,2 МПа, коэффициент водостойкости 0,86, пористость 7,4%, коррозионная стойкость – 0,96, первые признаки коррозии наступают после 155 час и морозостойкостью – 4,2%.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ SiO_2 ДО И ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Е.А. Маслов, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов
 Научный руководитель – д.т.н. Г.Г. Волокитин

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

На сегодняшний день накоплен значительный опыт по получению высокотемпературных расплавов из базальта, золошлаковых отходов ТЭЦ и отходов, горючих сланцев по плазменной технологии [1–3]. Дальнейшее проведение исследований в данной области предполагает использовать в качестве сырья для получения силикатных расплавов, отходы обогащения различных руд, таких как кварц-полевошпатсодержащие хвосты обогащения молибденовых руд.

Кварц-полевошпатсодержащее сырье изучалось до и после плавления в электроплазменной установке. В качестве теплового носителя в

составе электроплазменной установки служит плазменный генератор типа ВПР-410. При проведение экспериментальных работ определен оптимальный режим плазменного воздействия на кварц-полевошпатсодержащее сырье (мощность плазмотрона $P=35$ кВт; сила тока $I=220$ А; удельный тепловой поток $Q=1,8 \cdot 10^6$ Вт/м²).

В результате структурного анализа продуктов плавления кварц-полевошпатсодержащего сырья установлены оксиды $[O_{22}Al_{20}]$, $[O_2Si]$, $[O_{192}Si_{96}]$ и $[O_{240}Si_{120}]$, которые вносят основной вклад в расчетную интенсивность.

В литературе отсутствуют данные об имита-

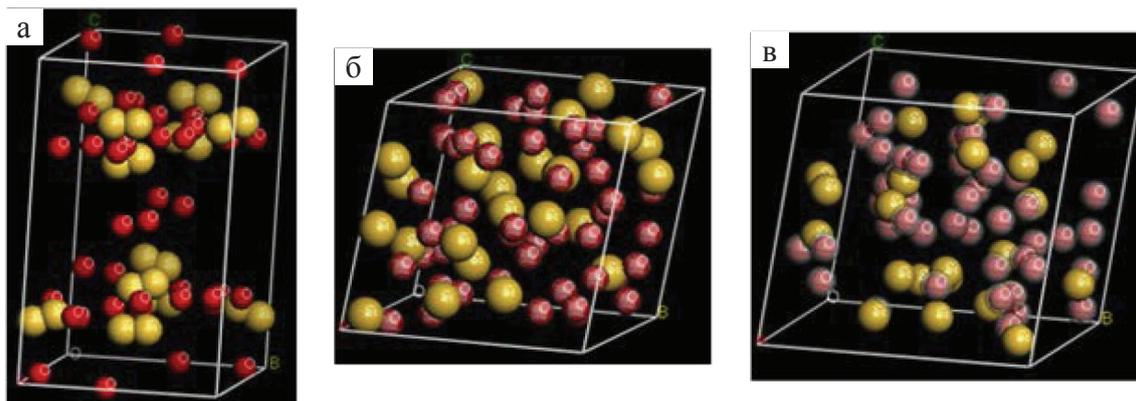


Рис. 1. Пространственное распределение атомов O_2Si в кварц-полевошпатсодержащем сырье: а – эталонная фаза; б – аморфная фаза; в – структура, уточненная методом Ритвельда

ционном моделировании аморфных структур в рамках молекулярной динамики (МД) и их идентификации после плазменного плавления. Для модельных аморфных состояний произведен расчет плотности энергии элементарной ячейки в зависимости от весовой атомной плотности. Атомная плотность варьировалась в интервале 1,5–3,0 г/см³. Для оксидной группы $[O_{22}Al_{20}]$ минимальная плотность энергии оказалась равной 87,019 ккал/мол, а для $[O_2Si]$ плотность энергии равна 91,328 ккал/мол при весовой атомной плотности 2,27 г/см³. Найденная атомная плотность определяет размеры исходного кубического «ящика», где сосредоточены атомы исследуемых оксидов. Размеры ящиков оказались равными 0,87×0,87×0,87 нм и 1,02×1,02×1,02 нм для $[O_{22}Al_{20}]$ и $[O_2Si]$ соответственно. На следующем этапе определялись оптимизированные

размеры ящиков и местоположение атомов, при которых достигается силовое равновесие на атомах. На рисунке 1 приведены результаты пространственного перераспределения атомов элементарного оксида $[O_2Si]$ в результате моделирования аморфной фазы и результаты полнопрофильного уточнения структурных параметров.

В результате проведенной работы установлено, что продукт плавления, полученный в результате плазменного воздействия, состоит из смеси аморфных фаз: $[O_2Si]$, $[O_{22}Al_{20}]$, $[O_{192}Si_{96}]$, $[O_{240}Si_{120}]$, значительную долю, в которой составляют фазы на основе SiO_2 . Модельное описание и полнопрофильное уточнение позволило определить пространственное распределение атомов внутри ячеек известных размеров для указанных аморфных фаз.

Список литературы

1. Волокитин О.Г. Анализ процессов традиционного и плазменного плавления золы ТЭЦ / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова // *Техника и технология силикатов*, 2016. – Т.23. – №3.
2. Volokitin O.G. Complex investigation of quartz-feldspar-containing raw material and its melting product obtained in a plasma reactor / Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Volokitin G.G., Otmakhov V.I., Abzaev Yu.A., Egorova L.A., Shekhovtsov V.V // *Glass and Ceramics*, Nos. 11–12, March, 2015. – Vol.71. – P.410–412.
3. Volokitin O.G. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production / O.G. Volokitin, Shekhovcov V.V., Maslov E.A // *Advanced materials research* (2014). – Vol.880. – P.233–236.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФЕРРИТОВ СОСТАВА $\text{BiBaFe}_4\text{O}_{10}$ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ТГА И РФА

М.М. Матаев, М.Р. Абдраймова

Казахский государственный женский педагогический университет
Казахстан, г. Алматы, abdraimova87@mail.ru

Введение

Исследование физико-химических свойств ферритов, образующихся в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Me}^{\text{II}}\text{O--Fe}_2\text{O}_3$ (Me^{II} – щелочно-земельные металлы) представляет определенный научный и практический интерес для направленного синтеза соединений с заданными свойствами [1].

Цель настоящей работы – исследование сложных ферритов состава $\text{BiBaFe}_4\text{O}_{10}$ с помощью методов ТГА и РФА.

Экспериментальная часть

Новый поликристаллический сложный феррит висмута синтезирован по керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид висмута (III) марки («х.ч.»), карбонаты бария («х.ч.»), оксид железа (III) марки («х.ч.»), оксид иттербия («ос.ч.»). Твердофазный синтез проводили на основе термических данных исходных компонентов и учитывали условия Таммана для керамических реакций. Предварительно отожженные в муфельной печи при температуре 400°C в течение одного часа стехиометрические рассчитанные смеси исходных компонентов тщательно перемешивали и перетирали в агатовый ступке, помещали в алундовые тигли и отжигали в силитовой печи. Отжиг проводили в три этапа. Первый этап – 600°C в течение 24 часов, второй этап – 800°C в течение 12 часов, третий этап – 900°C в течение 8 часов [2].

Результат и обсуждение

Образование новой фазы контролировали методом рентгенофазового анализа, который проводили на рентгеновском дифрактометре

Miniflex 600 (Rigaku) [3]. Выявлено, что сложный феррит кристаллизуются в кубическом структуре со следующими параметрами элементарных ячеек (табл. 1):

Термические исследования сложного феррита были проведены на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter® фирмы NETZSCH при скорости нагрева и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере азота [4]. В экспериментах использовали широкой палитрой тигели. На рис. 1 представлены результаты исследования термолитиза комплексов Eg в потоке воздуха. При термолитизе в потоке воздуха выше 285°C наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов разложения по кривым ТГА и ДСК отвечает температуре $400\text{--}450^\circ\text{C}$.

Заключение

Рентгенографическим методом определены тип сингонии и параметры элементарных ячеек. Выявлено, что сложный феррит кристаллизуются в кубическом структуре и проведен термических исследований сложных феррита состава $\text{BiBaFe}_4\text{O}_{10}$.

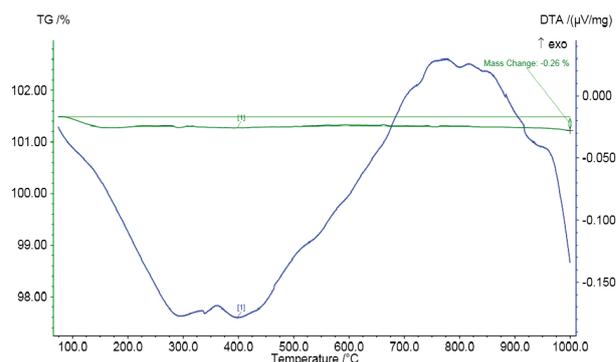


Рис. 1.

Таблица 1. Кристаллохимическая характеристика сложного феррита

Формула	Вид сингонии	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{\text{пар}}, \text{Å}^3$	Z	$\rho_{\text{рентг}}$	$\rho_{\text{пик}}$
							г/см ³	
$\text{BiBaFe}_4\text{O}_{10}$	Cubic	3,9216 90°	3,9216 90°	3,9216 90°	60,309	1	7,683	7,56

Список литературы

1. R. Ramesh and N.A. Spaldin, "Multiferroics: progress and prospects in thin films", *Nature Materials* 6, 21 (2007).
2. Третьяков Ю.Д. *Твердофазные реакции.* – М.: Химия, 1978. – 360с.
3. М.М. Матаев, М.Р. Абдраимова, С.М. Саксена, Д.Ж. Нукетаева, Ж.И. Турсинова and Н. Намидов // *Synthesis and X-Ray analysis of complex ferrite BiLiFe₂O₅* // *International Journal of Advanced Research (IJAR)* ISSN 2320-5407 // *A CrossRef Indexed Journal* // Article DOI: 10.21474/IJAR01/2804 DOI URL: <http://dx.doi.org/10.21474/IJAR01/2804> // <http://www.journalijar.com/current-issue/?mn=01&yr=2017&Ln=upload> 2017. – *Int. J. Adv. Res.* 5(1), 715–717.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛОЖНОГО МАНГАНИТА МЕТОДАМИ РФА И ТГА

М.М. Матаев, Ж.И. Турсинова, З.Б. Сарсенбаева

Казахский государственный женский педагогический университет
050000, Казахстан, г. Алматы, ул.Айтеке би 99, zhanar.tursin@mail.ru

Актуальностью данной работы является разработкой твердооксидных манганитов. Поиск стабилизированных фаз на основе δ - Bi_2O_3 и установление их основных характеристик является весьма востребованным и перспективным направлением в области исследования висмут-содержащих соединений.

Впервые синтезирован твердый раствор $\text{Bi}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$. Определены параметры элементарной ячейки и рентгенографический и пикнометрический плотности.

Для получения манганита с формулой $\text{Bi}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$ взвешивали стехиометрические количества Dy_2O_3 (ос.ч.), Bi_2O_3 (ос.ч.), Mn_2O_3 (ос.ч.). Синтез сложных оксидов осуществлен

твердофазным методом.

Смесь исходных оксидов тщательно перетерли в агатовой ступке, затем подвергали отжигу в интервале температур 600–900 °С. Температуру повышали ступенчато через каждые 100 °С [1], и выдерживали на каждой стадии от 6 до 12 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав конечных продуктов контролировали методом РФА. Для анализа был использован рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku). На таблице 1 представлены результаты РФА для образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Данные индексирования рентгенограммы манганита показывают, что данный манганит

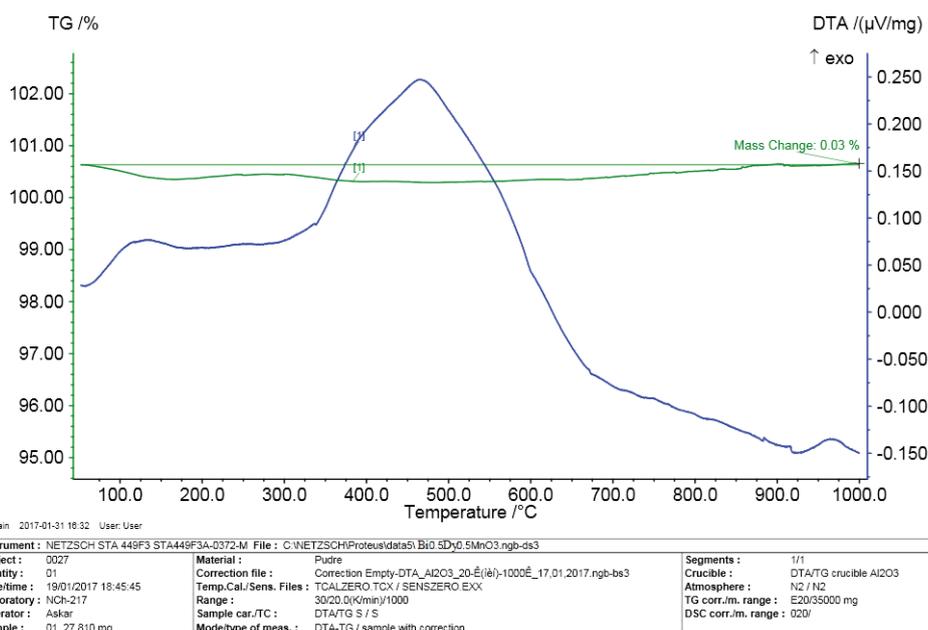


Рис. 1. Дериwатограммы образца состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnO}_3$

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм синтезированной фазы $\text{Bi}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{MnO}_3$

Формула	Тип сингонии	a, Å	b, Å	c, Å	$V_{\text{э.я.}}, \text{Å}^3$	Z	$\rho_{\text{рентг}}$	$\rho_{\text{пик}}$
							г/см ³	
$\text{Bi}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}\text{MnO}_3$	орторомбическая	7,304	8,497	5,67	352,18	4	6,618	6,62

имеет орторомбическую структуру. Достоверность результатов индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением значений рентгеновской и пикнометрической плотностей [2] исследуемого соединения.

Наличие/отсутствие фазовых переходов и стабильность образцов в зависимости от температуры были исследованы с помощью методом ТГ/ДСК.

Потеря кислорода исследованными образцами при температуре выше 650–700 °С зафик-

сирована методом ТГ STA 449 F3 Jupiter® (рисунок 1). Убыль массы составляет величину около 0,03 %. Результат ТГА манганита согласуется с результатами исследования замещенного медью манганита лантана [3].

При термолизе в потоке азота выше 400 °С наблюдается достаточно быстрая убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов разложения по кривым ТГА и ДСК отвечает температуре 600–650 °С.

Список литературы

1. Каймиева О.С. Дисс. канд. хим. наук.– Екатеринбург, 2016.– 4 с.
2. ГОСТ 2211-65. Методы определения плотности;
3. Petrov, A. N. Crystal and defect structure of the mixed oxides $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3\pm y}$ ($0 \leq z \leq 0,4$) / A.N. Petrov, A. Yu. Zuev, I.L. Tikhonova // Solid State Ionics, 2000.– Vol.129.– №1–4.– P.179–188.

РАСЧЁТ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ WOLFRAM MATHEMATICA 10.4

П.В. Мокшин

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Балмашнов

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

С каждым годом проблема промышленной безопасности приобретает все более актуальный характер.

На объектах нефтепереработки одной из самых распространенных причин аварий являются: разгерметизация технологического оборудования и дальнейший розлив сырья. Для предотвращения разгерметизации каждый сосуд должен быть оснащен средствами защиты, в том числе и предохранительным клапаном [1].

На сегодняшний день существует не так много программ для расчета предохранительных клапанов. К тому же большинство из них зарубежные, которые являются дорогостоящими, а также не учитывают требования ГОСТ.

Wolfram Mathematica – это программное обеспечение, не только для математических вычислений, это гораздо больше: от моделирования и симуляции, визуализации, документации, до создания веб-сайтов [2].

В результате выполненной работы мы убедились в возможности использования продукта Wolfram Mathematica 10.4 в качестве программы для расчета предохранительных клапанов.

Был выбран следующий вариант – предохранительный пружинный полноподъемный фланцевый клапан типа СППК4-40 с условным давлением 4,0 МПа.

Все расчеты проведены в соответствии с ГОСТ12.2.085-2002 [3].

Список литературы

1. *Современные проблемы промышленной безопасности. Режим доступа: <https://1cert.ru/stati/sovremennye-problemy-promyshlennoy-bezopasnosti> (дата обращения: 10.11.16)*
2. *Mathematica. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Mathematica> (дата обращения: 10.11.16)*
3. *ГОСТ 12.2.085-2002 Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные.*

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ИЗДЕЛИЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

М.С. Моторнова¹, Н.А. Макаров¹, Д.В. Харитонов²
Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Макаров

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9

²АО ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина
249031, Россия, Калужская обл., г. Обнинск, ш. Киевское 15, motornovamariya@gmail.com

Головной антенный радиопрозрачный обтекатель является одним из ключевых элементов ракет с радиолокационной системой наведения. Основным материалом для его изготовления уже более 40 лет служит керамика. Долгое время вопрос крепления керамического обтекателя к металлическому корпусу ракеты оставался открытым. Решением данной проблемы стало использование в качестве соединительного компонента между керамической оболочкой и металлическим переходным шпангоутом эластичного адгезива, а именно кремнийорганического герметика «Виксинт У-2-28НТ» [1, 2].

Операция сборки керамической оболочки со шпангоутом является одной из наиболее ответственных, поскольку при помощи герметика необходимо обеспечить как полную герметизацию внутреннего объема обтекателя, так и высокую прочность соединения, достаточную для того, чтобы выдержать силовые нагрузки. На данном этапе закладываются конечные физико-технические характеристики обтекателя, отвечающие за надежность готового изделия.

Герметик «Виксинт У-2-28НТ» представляет собой смесь трех компонентов: пасты У-2, гидрофобизирующей жидкости ГКЖ 136-41 и катализатора №28. После соединения всех компонентов и их перемешивания в течение 5–8 минут, герметик наносят на поверхности, подлежащие склейке.

Процесс перемешивания компонентов является ключевым при приготовлении герметика. Как правило, масса пасты герметика на одно изделие не превышает 400 г, при этом масса жид-

ких компонентов – катализатора и ГКЖ, не превышает 5 г. В связи с высокой вязкостью пасты и малым содержанием остальных компонентов, равномерно перемешать герметик представляется затруднительным, что может привести к снижению надежности обтекателя за счет потери прочности клеевого соединения.

Таким образом, актуальной является проблема автоматизации процесса перемешивания герметика с достижением таких характеристик, как равномерность перемешивания, а также высокая прочность клеевого соединения при сдвиге.

Среди существующего стандартного оборудования не удалось найти устройства, способного справиться с этой задачей. Поэтому для этих целей была разработана установка для смешивания компонентов, перемешивание на которой осуществляется автоматически с заданной скоростью в течение определенного времени в условиях вакуума [3]. Последний фактор позволяет избежать попадания воздуха в структуру герметика и предотвращает образование воздушных пузырей.

Прирост прочности в случае использования установки в условиях вакуума достиг 17% по сравнению с ручным способом перемешивания без вакуума.

Также были подобраны оптимальные параметры перемешивания герметика «Виксинт У-2-28НТ» с помощью установки. Оптимальное время перемешивания герметика в условиях вакуума составляет 8 мин. Оптимальная скорость перемешивания охватывает диапазон от 150 до

250 об/мин. При ее выборе следует руководствоваться изначальной жизнеспособностью герметика.

Таким образом, проведенные исследования показали, что автоматический способ перемешивания компонентов герметика «Виксинт У-2-28НТ» на установке в условиях вакуума в сред-

нем на 20% эффективнее ручного. Кроме того, были подобраны оптимальные кинематические параметры перемешивания герметика (скорость и время), использование которых позволило значительно повысить надежность готовых изделий.

Список литературы

1. Хора А.Н., Кубахов С.М., Русин М.Ю., Соколов В.Ф. Патент РФ №2168815, от 10.06.2001.
2. Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова М.С. // Огнеупоры и техническая керамика, 2016.– №4–5.– С.41–46.
3. Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова М.С. // Огнеупоры и техническая керамика, 2016.– №10.– С.40–44.

ВЛИЯНИЕ БИОДОБАВОК НА СВОЙСТВА ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

А.К. Мырина

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.П. Сивков

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Муусская 9, myrina_aleksandra@mail.ru

Последнее время ученые уделяют много внимания исследованию явления биоминерализации для улучшения свойств различных строительных материалов. Биоминерализация – это осаждение нерастворимых в воде минеральных веществ в результате жизнедеятельности микроорганизмов, например, бактерий.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности улучшения прочностных и структурных характеристик цементного камня за счет микробиологического осаждения карбоната кальция CaCO_3 в объеме пор и на поверхности образцов.

В работе были использованы культуры се-

мейства уробактерий *B. Sphaericus* и *B. Subtilis* в питательных средах, содержащих мочевины и источник ионов Ca^{2+} . В качестве источника ионов Ca^{2+} были использованы CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Исследования проводились на модельных образцах – балочках размером $1 \times 1 \times 3$ см на основе цемента, затворенного водой при В/Ц=0,35 и твердевших в воздушно-влажных условиях в течение 28 суток. После сушки в течение 2 часов при температуре 110°C образцы были поделены на группы. Контрольная группа хранилась до проведения испытаний в сухих условиях. Остальные группы образцов погружали на 72 часа в растворы питательных сред, содержащие

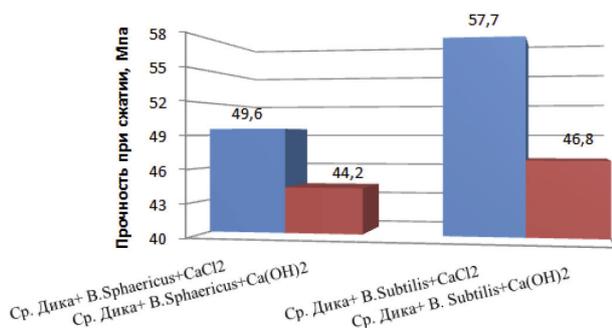


Рис. 1. Влияние микробиологической обработки на прочность цементного камня при сжатии

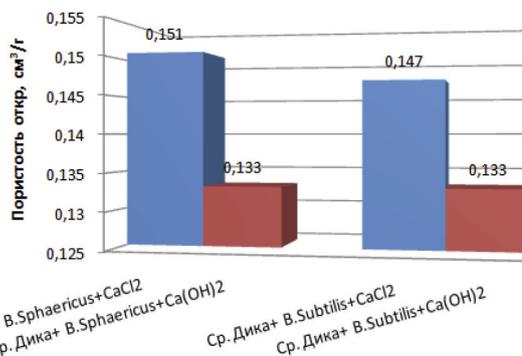


Рис. 2. Влияние микробиологической обработки на открытую пористость цементного камня

культуры бактерий и источники ионов кальция. Обработанные таким образом образцы вновь сушились в течение 2 часов при температуре 110 °С, а затем подвергались испытаниям вместе с контрольной группой.

Влияние микробиологической обработки на прочность при сжатии и открытую пористость образцов представлены на рисунках 1–2.

Прочность при сжатии контрольной группы образцов составила 44,9 МПа. Микробиологическая обработка цементного камня культурами бактерий привела к увеличению прочности при сжатии цементного камня на 5–38%.

При этом открытая пористость цементного камня снизилась в результате формирования микроструктур CaCO_3 в порах цементного камня с 0,177 см³/г для контрольной группы до 0,133–0,151 см³/г для групп, подвергнутых микробиологической обработке.

Таким образом, обработка затвердевших цементных образцов растворами, содержащими культуру уробактерий *B. Sphaericus* и *B. Subtilis* в питательных средах, содержащих мочевины и источник ионов Ca^{2+} , приводит к заметному улучшению его структурных и прочностных характеристик.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ КАМЕРЫ-РЕАКТОРА НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА Si-C

А.Р. Насырбаев, Д.С. Никитин

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

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

Карбид кремния в настоящее время вызывает интерес в связи с трендом к созданию высокотемпературных, высокомоощных и высокочастотных электронных приборов. Материал обладает высокой износостойкостью и сверхтвердостью, что объясняется схожестью кристаллической решетки с алмазной. Также карбид кремния обладает инертными химическими свойствами, коррозионной стойкостью, высокой теплопроводностью. Все перечисленные свойства, а также широкая запрещенная зона (2,4–3,2 эВ), делают SiC очень перспективным для высокомоощных устройств электроники [1].

Большой интерес к наноразмерным частицами и порошкам объясняется тем, что свойства керамики на их основе значительно отличаются от свойств аналогичной крупнозернистой керамики [2]. Нанопорошки широко применяются для получения композиционных материалов. Технология получения таких материалов разнообразна, существующие методы недостаточно эффективны ввиду трудоемкости и дороговизны процесса изготовления.

В данной работе использовался метод, разработанный в ТПУ – плазмодинамический синтез в коаксиально-магнитоплазменном ускорителе (далее КМПУ). Такой тип получения наноразмерного порошка Si-C заключается в прямом динамическом синтезе в гиперскорост-

ной струе углеродно-кремниевой плазмы. Струя плазмы генерируется КМПУ с графитовыми электродами. При этом в камере-реакторе возникают достаточные условия для синтеза кубического SiC [3].

Были проведены 5 экспериментов при разном давлении камеры-реактора ($p=0,5, 1,0, 1,5, 3,0, 5,0$ атм.). Питание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии ($C=6$ мФ, $U=3$ кВ). В результате экспериментов были получены порошкообразные продукты массой до 0,5 г, которые изучались методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии (ТЕМ) на микроскопе Philips CM12. Изучался структурно-фазовый и гранулометрический

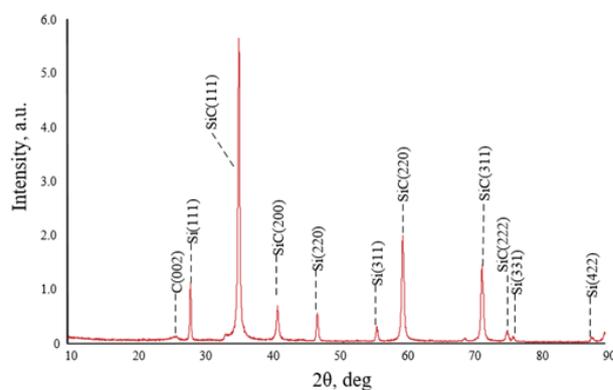


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка, полученного при давлении атмосферы камеры-реактора $p = 0,5$ атм.

состав продуктов, определено, что продукт нанодисперсный.

На рисунке 1 изображена рентгеновская дифрактограмма продукта, полученного при давлении $p=0,5$ атм. В состав продукта входят кристаллическая фаза карбида кремния, а также как побочные продукты графит и кремний.

По проведенным экспериментам можно заключить, что осуществлен прямой плазмодинамический синтез наноразмерного SiC. Кар-

бид кремния представлял из себя многогранные частицы со средним размером порядка 80–130 нм. При давлении камеры-реактора в пределах $p=1,0$ атм. продукт содержит наибольшее содержание кубического карбида кремния (95%). Дальнейшее увеличение давления повышает концентрацию побочных фаз – графита и кремния. Тем самым показано влияние давления камеры-реактора на получение нанодисперсного карбида кремния.

Список литературы

1. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // *Успехи химии*, 2009.– Т.78.– №9.– С.889–900.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.– М.: Физматлит, 2001.– 224с.
3. Сивков А.А. и др. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // *Письма в ЖТФ*, 2013.– Т.39.– №2.– С.15–20.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШЛИКЕРА НА КАЧЕСТВО ОТЛИТОЙ ЛЕНТЫ ПРИ ШЛИКЕРНОМ ЛИТЬЕ НА ОСНОВУ

Е.С. Нерушкина

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

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

Согласно исследованию [1] среднегодовые темпы роста мирового рынка функциональной керамики составляют 38% в год, темпы роста российского рынка – 20% в год. Наиболее востребованным сегментом рынка является электроника и электротехника. Метод шликерного литья на основу является наиболее производительным при изготовлении объемных изделий из керамики для теплонагруженных элементов. Исходные компоненты, использованные в работе: порошок нитрида алюминия, поливинилбутираль, дибутилфталат, толуол, этанол, олеиновая кислота. Методика приготовления литьевого шликера описана в работах [2, 3] и состоит из: стадии смешения исходных керамических по-

рошков с компонентами органической связки и пластификатора. Отливка приготовленного шликера производилась в литьевой машине SAM-L252TB. В ходе работы исследовали влияние состава шликера на свойства отлитой ленты: соотношение компонентов, применяя разные системы растворителей и связок. Состав отлитой пленки уточняли, проверяя содержание основных составляющих (количество твердого, органики и растворителя) по потере массы в двух температурных интервалах 110 °С и 500 °С. В таблице 1 представлены составы приготовленных шликеров. Качество отлитой керамической ленты определяли на оптическом поляризационном микроскопе ПОЛАМ РР-1.

Таблица 1. Составы приготовленного шликера

№ состава	Соотношение компонентов в шликере			Сумма, мас. %
	Количество твердого, мас. %	Количество растворителя, мас. %	Количество органики, мас. %	
1.	63,42	7,53	28,45	100
2.	64,38	7,76	27,86	100
3.	61,71	4,55	33,74	100
4.	63,20	7,31	29,49	100
5.	65,27	8,04	26,69	100

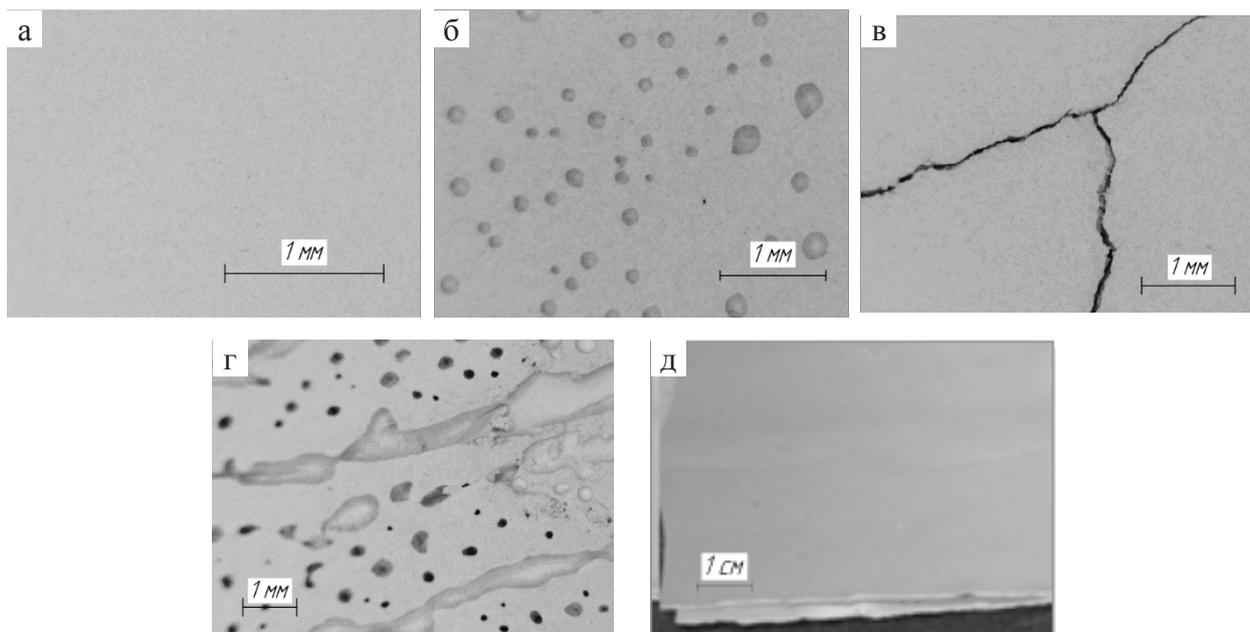


Рис. 1. Микрофотографии отлитой керамической ленты при различном увеличении.

а – состав №1, б – состав №2, в – состав №3, г – состав №4, д – состав №5

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности отлитой ленты.

Лента состава №1 имела идеальную гладкую поверхность, без дефектов. Данный состав шликера хорошо перемешался и освободился от газовых включений при деаэрации. Поверхность ленты состава №2 была гладкой, без комков. На поверхности видны поры и раковины, стадия деаэрации для данного состава прошла не полностью, в связи с более высокой вязкостью по сравнению с составом №1. Лента состава №3 имела поверхность без комков и пор. Присутствие глубоких трещин объясняется нехваткой органической связки, поэтому происходит пре-

обладание сил адгезии отлитой пленки к транспортной ленте перед силами когезии в керамической ленте. В составе №4 была произведена замена часть инертного растворителя толуола на бензин, это привело к увеличению вязкости, появлению большого количества дефектов. Лента состава №5 не имела на поверхности и в объеме дефектов, но не была гибкой и ломалась, в следствии отсутствия пластификатора.

В работе проведен эксперимент, который подтверждает необходимость правильного и обоснованного подбора (оптимизации) компонентов шликера при производстве изделий методом шликерного литья.

Список литературы

1. Обзор рынка *Dedalus Consulting, отчет «Ceramics and Superabrasives Dominate the Global Market From 2008 to 2013».*
2. *Richard E. Mister and Eric R. Twiname (2000). Tape Casting theory and practice. – P.298.*
3. *Дитц А.А., Погребенков В.М., Гришко Н.Е. Получение высокотеплопроводных материалов методом шликерного литья на основу [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=25722858>.*

ПОРОШКИ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ЦИТРАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА УСТАНОВКЕ NANO SPRAY DRYER B-90

И.С. Нечкасов, А.Э. Илела

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.В. Лямина

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

Керамика $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ является перспективным материалом из-за сочетания высокой трещиностойкости и твердости [1]. Свойства и условия синтеза такой керамики определяются качеством порошков, используемых в качестве сырья.

В предыдущих исследованиях [2] мы разработали методику получения композиционных порошков $Al_2O_3-ZrO_2$ с лимонной кислотой методом распылительной сушки. Методика, из-за дороговизны солей иттрия, обрабатывалась без них. В настоящей работе мы предлагаем окончательный вариант синтеза нанопорошков $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$.

Цель работы – оценить влияние добавления Y^{3+} на фазовый состав и морфологию композиционного порошка $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, получаемого из цитратной суспензии на установке Nano Spray Dryer B-90.

В работе использовали цитратные суспензии на основе нитратов алюминия и иттрия и оксихлорида циркония: $[Al^{3+}]:[Zr^{2+}]:[H_3Cit] = 0,5:0,5:0,2$ и $[Al^{3+}]:[Zr^{2+}]:[H_3Cit]:[Y^{3+}] = 0,5:0,5:0,2:0,025$. Полученный продукт выпаривали при температуре $200^\circ C$ в сушильном шкафу и выделяли из суспензии методом распылительной сушки. Полученные порошки отжигали при температуре $500^\circ C$ и $1000^\circ C$ в атмосферной печи (LAC VP20/17). Фазовый состав порошков исследовали с использованием дифрактометра (Shimadzu Maxima-X XRD-7000). Для оценки морфологии применяли метод сканирующей электронной микроскопии (JSM 7500F). Измерение удельной поверхности про-

водилось по 4-х точечному методу БЭТ (БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М). Основные результаты исследований представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Из таблицы видно, что образцы стабилизированные иттрием имеют, большее содержание тетрагональной модификации после отжига при $500^\circ C$. Оксид алюминия находится в аморфном состоянии, так как сигналов его фаз не обнаружено. После отжига образца $Al_2O_3-ZrO_2$ при $1000^\circ C$ тетрагональная фаза оксида циркония переходит в моноклинную и появляются сигналы γ -фазы оксида алюминия. Образец, содержащий иттрий, после отжига $1000^\circ C$ сохраняет аморфную фазу алюминия, оксид циркония находится в тетрагональной модификации. Таким образом, помимо стабилизации тетрагональной модификации оксида циркония, оксид иттрия стабилизирует аморфную модификацию Al_2O_3 , что согласуется с литературными данными [3]. Также видно, что порошок, полученный с добавлением иттрия, имеет большую удельную поверхность.

Результаты РФА и БЭТ подтверждаются данными СЭМ: порошки стабилизированные иттрием имеют более мелкие кристаллиты. Наличие лимонной кислоты приводит к тому, что все порошки состоят из мелких кристаллитов, которые сцеплены друг с другом менее прочно, чем частицы, получаемые без стабилизатора, что более удобно для получения керамики технологиями компактирования. Полученные порошки, могут быть использованы при создании керамических изделий медицинского назначения.

Таблица 1. Характеристики порошков, полученных из цитратных суспензий

Образец	T, °C	Фазовый состав, %	$S_{уд}$, м ² /г
$Al_2O_3-ZrO_2$	500	t-ZrO ₂ (55); c-ZrO ₂ (45)	7,08±0,12
	1000	m-ZrO ₂ (56); t-ZrO ₂ (12); γ -Al ₂ O ₃ (32)	2,83±0,16
$Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$	500	t-ZrO ₂ (99); c-ZrO ₂ (1)	11,91±0,07
	1000	t-ZrO ₂ (100)	3,08±0,06

Список литературы

1. Albano M.P., Pulgarin H.L.C., Garrido L.B. Effect of ZrO_2 content on ageing resistance and osteogenic cell differentiation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite // *Ceramics International*, 2016.– Vol.42.– P.11363–11372.
2. Нечкасов И.С. Илела А.Э., Лямина Г.В. Получение композиционных нанопорошков $Al_2O_3-ZrO_2$ из суспензий с лимонной кислотой методом распылительной сушки // *Высокие технологии в современной науке и технике* : сборник научных трудов V международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов.– ТПУ.– Томск, 2016.– С.141–143.
3. Lyamina G., Pella A., Khasanov O., Petyukevich M., Vaitulevich E. Synthesis of $Al_2O_3-ZrO_2$ powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique // *AIP Conference Proceedings*. 1772, 020011 (2016); doi: 10.1063/1.496453.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Т.Е. Островская

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, tanya.ost.94@gmail.com

В настоящее время для создания быстротвердеющих и безусадочных бетонов используют напрягающие цементы, расширяющимся компонентом которых является глиноземистый цемент [1–4]. Однако, часто свойства этих вяжущих имеют колебания в широких пределах. Это связано со многими факторами: нестабильный состав глиноземистых шлаков, изменения в минералогическом составе портландцементного компонента и вещественного состава цемента. Также, известно, что при гидратации алюминатов кальция происходят перекристаллизационные процессы гидроалюминатов кальция,

обуславливающие изменения прочностных характеристик образующегося камня. Эти процессы ускоряются с повышением температуры твердения, изменениями в составе жидкой фазы твердеющего камня и др. Так как при гидратации силикатов кальция в качестве одного из основных минералов портландцементного камня образуется гидроксид кальция, представляется целесообразным изучение процессов гидратации алюминатов и сульфоалюмината кальция в растворах с высоким рН.

В качестве исходных материалов использовали глиноземистый цемент ГЦ-50 и сульфо-

Таблица 1. Минералогический состав цементов

Наименование цемента	Содержание минералов, %					
	CA	$C_{12}A_7$	C_2AS	$C_4A_3\hat{S}$	C_2S	C_4AF
Глиноземистый	75	7	18	–	–	–
Сульфоалюминатный	–	–	–	60	35	5

Таблица 2. Прочностные свойства цементов

Состав	Вид нагрузки	Прочность камня, МПа, при твердении, сут			
		1	3	7	28
ГЦ+H ₂ O	изгиб	1,07	6,62	13,39	15,76
	сжатие	6,20	35,93	74,08	99,02
ГЦ+p-p Ca(OH) ₂	изгиб	2,83	7,57	11,54	12,06
	сжатие	10,14	40,08	60,89	92,35
САЦ+H ₂ O	изгиб	4,76	7,96	10,18	11,32
	сжатие	25,10	44,30	50,20	80,10
САЦ+p-p Ca(OH) ₂	изгиб	5,03	8,14	11,08	11,67
	сжатие	30,40	48,40	54,70	87,20

алюминатный цемент производства АО «Подольск-Цемент» (табл. 1). В качестве жидкостей затворения цементов использовали воду и насыщенный раствор гидроксида кальция.

Установлено, что раствор гидроксида кальция увеличивает водопотребность глиноземистого цемента. Это возможно связано с образованием дополнительного количества гидроалюминатов кальция при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидроксида алюминия, система начинает быстро структурироваться, поэтому для достижения требуемой консистенции теста необходимо большее количество воды.

В случае использования сульфоалюминатного цемента, при гидратации которого не образуется гидроксид алюминия, жидкости затворения требуется меньше, очевидно за счет меньшей абсорбционной способности гидратов в растворе, чем в воде.

При определении прочностных характери-

стик цементного камня установлено (табл. 2), что в растворе с высоким pH (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$) глиноземистый цемент в начальные сроки твердения (1–3 сут) имеет несколько большую прочность, но в последующий период прочность цементного камня, полученного при затворении цемента водой выше.

Прочность сульфоалюминатного цемента монотонно повышается, что при затворении водой, что в растворе гидроксида кальция. Причем в растворе, из-за содержания меньшего количества воды, получается более плотная структура и прочность несколько выше.

Таким образом, установлено, что раствор гидроксида кальция оказывает ускоряющее действие на процессы гидратации алюминатного цемента на ранних стадиях твердения. При гидратации сульфоалюминатного цемента положительное действие раствора гидроксида кальция прослеживается во все сроки твердения.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. *Материалы научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т.1. – С.96–98.
2. Кривобородов Ю.Р., Бойко А.А. // *Техника и технология силикатов*, 2011. – Т.18. – №4. – С.12–15.
3. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. // *Технологии бетонов*, 2014. – №2. – С.8–11.
4. Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю. // *Строительные материалы*, 2008. №10. – С.61–63.

ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.А. Палашич, Д.А. Подшивалина, А.С. Григорьев, Е.А. Дорофеева
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Ю. Постнов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Московский 26, anya.palashich@mail.ru

Целью данной научной работы является изучение влияния модифицирующих добавок, внесенных в состав образцов катализаторов на проведение процесса парой конверсии жидких углеводородов, продуктами которого являются водород и синтез-газ.

Водород был признан важным альтернативным, экологически чистым видом топлива. Также водородсодержащее топливо обладает большей теплотворной способностью по сравнению с углеводородным [1, 2].

Стандартные процессы паровой конверсии метана являются дорогостоящими из-за того,

что катализаторы и реакторы подвергаются воздействию высоких температур. Например, производство синтез-газа, который используется в качестве сырья в процессе Фишера-Тропша, может стоить около 70% капитальных и эксплуатационных затрат всего производства [3]. Поэтому ведутся научные разработки по получению водорода и синтез-газа из жидких углеводородов, которые входят в состав бензина, керосина и дизельного топлива.

Главной проблемой в процессе конверсии жидких алканов является дезактивация катализатора вследствие его зауглероживания, так как

высшие алканы легче разлагаются под действием высоких температур с образованием углерода, который фиксируется на поверхности катализатора и блокирует активные центры.

Ранее было выявлено, что введение в каталитические системы соединений с высокой ионной проводимостью кислорода, например, оксида церия, снижает дезактивацию катализатора [4]. Также было установлено, что углеотложение на катализаторе подавляется, если активный компонент наносить на поверхность с высокой основностью по Льюису [5].

В связи с этим было принято решение вводить в носитель оксид церия для установления зависимости свойств образцов катализаторов от количества данной добавки, так как в литературе это недостаточно освещено. А также было решено вносить фосфат-ионы различной природы, так как они обладают основными свойствами, что является новизной данной работы.

Были синтезированы 3 серии образцов кобальтовых и никелевых катализаторов. В первой серии образцов вводилось алюмофосфатное связующее (АФС), во второй – ортофосфорная кислота (H_3PO_4), в третьей – ортофосфат алюминия ($AlPO_4$). Содержание оксида церия в образцах катализаторов варьировалось от 5 до 10 масс %.

В ходе выполнения данного исследования было определено, что пропитывание носителей соединениями-предшественниками активных

компонентов приводит к увеличению значений прочности на сопротивление раздавливанию. Наблюдается уменьшение значений суммарного объема пор синтезированных образцов катализаторов по сравнению с исходными носителями. Это может объясняться тем, что в образцах катализаторов снижается массовая доля оксида алюминия, который определяет характер пористой структуры. Соответственно, удельная поверхность образцов катализаторов тоже ожидаемо уменьшается.

Также было установлено, что при введении АФС у образцов сохранилась достаточно большая удельная поверхность и, следовательно, развитая пористая структура. При введении H_3PO_4 образцы приобрели значительную механическую прочность, что является преимуществом для процессов конверсии, проводимых под избыточным давлением. При введении в состав катализатора $AlPO_4$ поверхность образцов приобрела выраженный основной характер, что подтверждает интегральная функция Гаммета.

Дальнейший интерес в этом исследовании представляет не только определение зависимости степени закоксуывания образцов катализаторов в процессе проведения паровой конверсии жидких алканов от природы и концентрации модифицирующих добавок, но и влияние последних на структурно-прочностные свойства отработанных образцов.

Список литературы

1. Abashar M.E.E. // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2004. – Vol.29. – №8. – P.799–808.
2. Abashar M.E.E., Alhabdan F.M., Elnashaie S.S.E.H. // *Int. Eng. Chem. Res.*, 2008. – Vol.46. – P.5493–5502.
3. Mark E.D. // *Appl. Catal. – A: Gen.*, 1999. – Vol.189. – №2. – P.185–190.
4. Гуляниц С.Т., Александрова И.В. // *Межд. журн. приклад. и фундам. исслед.*, 2014. – Т.11. – С.166–168.
5. Zhang Z.L., Verykios X.E. // *Catal. Today*, 1994. – Vol.21. – P.589–595.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ КОМБИНИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Е.К. Папынов^{1,2}, О.О. Шичалин^{1,2}, В.А. Авраменко^{1,2}
 Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник Е.К. Папынов^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН
 Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159

²Дальневосточный федеральный университет
 Россия, г. Владивосток, ул. Суханова 8, oleg_shich@mail.ru

В работе представлен перспективный метод золь-гель синтеза высокопористых порошков керамического волластонита с контролируемой макропористостью (средний размер пор ~160 нм) и иммобилизованными наночастицами золота (размер частиц составляет менее 50 нм). Установлено влияние температурных условий удаления темплата на морфологические свойства наноструктурированного волластонита. Уникальность метода основана на использовании коллоидного темплата (мицеллы полимерного латекса типа «ядро-оболочка»), как в качестве порообразующего агента, так и в роли нанореакторов для синтеза наночастиц в системе волластонит/Au-NPs (рис. 1). В дополнение к этому, новые пористые керамические композиты на основе наноструктурированного волластонита, в том числе с иммобилизованными

ми наночастицами Au, были успешно синтезированы с применением технологии искрового плазменного спекания “Spark Plasma Sintering” (SPS). Выявлены особенности изменения структурных параметров получаемых керамик в условиях SPS в интервале температур 800–1000 °С, а также описаны оптимальные параметры синтеза керамического наноструктурированного волластонита. Кроме того, предложен оригинальный (нестандартный) метод комбинированного золь-гель (темплатного) и SPS синтеза керамики на основе волластонита с бимодальным распределением пор по размерам (100–500 нм и не менее 1 мм), высокой механической прочностью (предел прочности при сжатии ~120 МПа) и содержащих иммобилизованные Au-NPs (рис. 1). Изучены особенности формирования бипористой силикатной структуры с использовани-

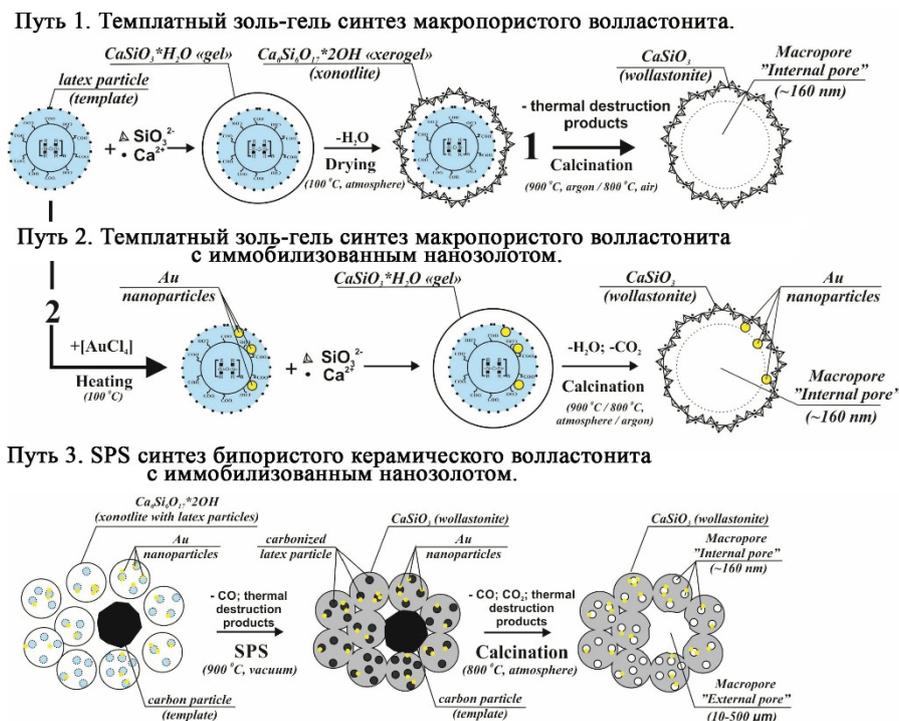


Рис. 1. Общая схема синтеза макропористого волластонита, в том числе с иммобилизованными наночастицами золота (Au-NPs), с применением золь-гель и SPS технологий

ем двух типов порообразующих добавок (тем-платов) различной природы, формы и размера, вводимых на разных стадиях золь-гель и SPS синтезов: органо-неорганический (полимерный латекс типа «ядро-оболочка») и неорганический (углеродистый наполнитель). Полученный материал характеризуется рядом уникальных особенностей: стабильный химический состав, совместимость с различными биологически ак-

тивными средами, развитая пористая структура подобная текстуре костной ткани. Полученные материалы соответствуют классу биоматериалов и могут быть широко востребованы современной медициной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-177.2017.3).

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Письменская, П.И. Письменский

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Черник; д.х.н., профессор В.Д. Кошевар

Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, as.pismenskaya@mail.ru

Электрохимическое формирование гидрофобного наноструктурированного оксида на поверхности алюминия позволит снизить отрицательное воздействие влаги и колебания температур, а также уменьшить вероятность налипания льда и снега на линии электропередач, повысить надежность работы подвижных частей механизмов, электропроводность и КПД передачи в подвижных электрических контактах.

Наноструктурированную поверхность алюминия получали в результате проведения низкотемпературного анодирования в щавелево-кислом электролите. Электролиз проводили в

интервале температур 4–30 °С, при этом напряжение варьировали в диапазоне 40–100 В. В одном случае образовавшийся слой анодного оксида алюминия удаляли в растворе, состоящем из CrO_3 и H_3PO_4 , а в другом анодный слой не удалялся. Для оценки гидрофобных свойств пленок Al использовали данные о краевых углах смачивания, которые для исходных алюминиевых образцов составляли $27^\circ \pm 2$. Кроме того, были проведены профилометрические исследования с помощью профилографа TESA RUGOSURF 20 в соответствии с ISO 4287.

В процессе формирования пористого ано-

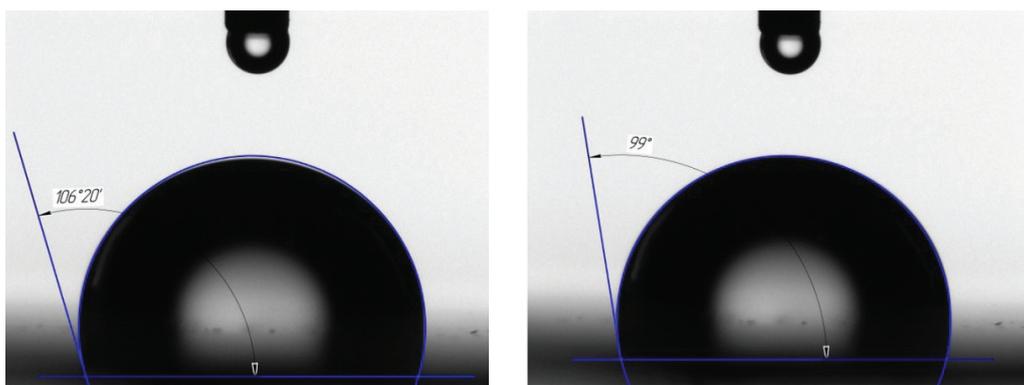


Рис. 1. Микрофотографии капли на подложке

а) без удаления слоя анодного оксида; б) с полным удалением слоя анодного оксида

Таблица 1. Высотные параметры шероховатости подложек

Подложка	Толщина анодируемого покрытия, мкм	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм
Исходный образец	0,800	0,042	0,318	0,333
без удаления слоя анодного оксида	0,800	0,074	0,664	0,680
с полным удалением слоя анодного оксида	0,800	0,061	0,590	0,596

дного оксида алюминия в щавелевокислом электролите основными параметрами, оказывающими влияние являлись: толщина исходного слоя алюминия, температура и напряжение анодирования. Изменение толщины исходного слоя алюминия, температуры и напряжения существенно влияло на время анодирования. Погружение сформированного слоя оксида Al в электролит травления приводило к их взаимодействию с образованием хроматов и фосфатов алюминия. При наличии слоя анодного оксида краевой угол смачивания составил 106° (рис. 1а), а при полном удалении оксидной пленки – 99° (рис. 1б).

Разница в краевых углах смачивания возможно связана с различными параметрами шероховатости поверхности подложек. Что бы установить влияние последних провели профилометрические исследования.

Результаты профилометрических исследо-

ваний представлены в таблице 1.

Из результатов, представленных в таблице 1 видно, что подложке при полном удалении слоя анодного оксида характерны меньшие значения высотных шероховатостей профиля по сравнению с подложкой, у которой не удаляли слой анодного оксида.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, о том, что слой анодного оксида, образованный на поверхности алюминия, способствует повышению его гидрофобных свойств. Краевой угол смачивания увеличился более чем в 3 раза на анодированном алюминии в сравнении с исходным алюминием. Отметим так же, что изменением режимов анодирования алюминия можно управлять параметрами шероховатости поверхности, в результате чего, возможно достижение различных краевых углов смачивания.

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Ti-V

С.О. Погорелова, Д.С. Никитин

Научный руководитель – д. т. н., профессор А.А. Сивков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pso09@rambler.ru*

Моноборид (TiV) и диборид титана (TiB₂) обладают уникальным сочетанием физических свойств (исключительно высокой твердостью, высокой температурой плавления, высокой температуропроводностью, высокой электропроводностью, хорошей износостойкостью, коррозионной устойчивостью), которые позволяют использовать их в качестве исходного сырья при производстве функциональной керамики, в качестве фильтров (пористых изделий), термоэлементов [1]. Таким образом, становится актуальной проблема синтеза диборида титана, в том числе новыми способами: механосинтез, золь-гель метод, помол в шаровой мельнице. Однако способы для получения нанодисперсного порошка системы Ti-V недостаточно эффективны ввиду высоких энергозатрат и времени синтеза, получения продукта, неудовлетворительного по фазовому составу и дисперсности [2].

Одним из возможных путей получения боридов титана является прямой динамический синтез в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы. Генерация плазменного потока осуществляется посредством импульсного

сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановым ускорительным каналом. Возможность использования устройства КМПУ для получения нанопорошков и покрытий была неоднократно показана в литературе, в том числе в системе с титаном [3].

С целью синтеза ультрадисперсных фаз системы Ti-V был проведен ряд экспериментов при различном способе инициирования дугового разряда: 1) с использованием титановых проводников; 2) с использованием углеволокон; 3) с использованием графитового аэрозоля (графитизация). Аргон использовался в качестве атмосферы камеры-реактора. Давление в камере составляло 2 атм., её чистота обеспечивалась двойной прокачкой. Ускоритель запитывался от емкостного накопителя энергии, зарядное напряжение которого составляло $U_{зар} = 3,75$ кВ при емкости конденсаторных батарей $C = 9,6$ мФ, значение подведенной энергии $W_{подв} = 67,5$ кДж. Выделившаяся энергия в различных экспериментах изменялась незначительно и составляла $W_{выд} = 33,9-38,3$ кДж. В канал формирования плазменной структуры закладывался порошок

Таблица 1. Основные параметры экспериментов

№	Способ иницирования	m _{пор} , г	U _{раб} , кВ	P _{max} , кВт	W, кДж	Фазовый состав, %	
						TiB ₂	TiB
1	Ti-проводник	2,20	1,40	201	38,3	26,8	66,2
2	углеволокно	1,90	1,34	174	36,8	62,1	21,2
3	графитизация	1,45	1,26	182	33,9	93,2	6,8

аморфного бора массой 1,1 г, который после возникновения плазменной перемишки, вступал в реакцию с эродируемым с внутренней поверхности ускорительного канала титаном.

Продукт без предварительной обработки был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD: Shimadzu 7000, Cu- α). Главным результатом проведения экспериментов являлось получение порошкообразного продукта массой до 2,2 г. Основные параметры экспериментов и результаты исследования приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что в продукте синтеза преимущественное содержание имеют фазы моноборида и диборида титана. Также

можно проследить значительное изменение фазового состава в зависимости от способа иницирования разряда. Чем лучше условия для проведения экспериментов, тем в большем объеме в фазовом составе присутствует диборид титана, так в эксперименте с использованием графитизации выход TiB₂ составил 93,2%.

Таким образом, реализован плазмодинамический синтез нанодисперсного порошка системы Ti-B, который по результатам анализа, содержит в себе в разном соотношении фазы борида и диборида титана. Наибольшее содержание диборида титана зафиксировано при использовании графитизации.

Список литературы

1. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокмполитов в Российской Федерации.– М.: Издательство ЛКИ, 2008.– 344с.
2. Andrievski R. Nanostructured titanium, zirconium and hafnium diborides: the synthesis, properties, size effects and stability / Russian Chemical Reviews, 2015.– Vol.84(5).– P.540–554.
3. Евдокимов А.А. Дисс. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида титана и получение TiN-керамики методом искрового плазменного спекания канд. тех. наук.– Томск: НИ ТПУ, 2013.– 216с.

РАЗРАБОТКА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО КОМПОЗИТА ТИПА «ЛЮМИНОФОР В СТЕКЛЕ» ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ

В.Н. Самойлов

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, pk-lost@mail.ru

Введение. В настоящее время многие ученые [1–4] занимаются разработкой более эффективных источников света. Наиболее перспективным энергосберегающим направлением является разработка светодиодных источников излучения. В данной работе предлагается в качестве стеклянной матрицы для люминофоров алюмоиттриевого граната и оксинитридного использовать легкоплавкое свинецсодержащее стекло. Выбор данной системы стекол основан

на соответствии показателей преломления и ТКЛР с характеристиками люминофоров.

Цель: подобрать для каждого люминофора определенное стекло, для улучшения характеристик источника излучения; разработать технологию получения композита.

Для решения поставленных задач необходимо было синтезировать стекла, подобрать режим спекания с люминофором, для чего выбрать оптимальный гранулометрический состав

Таблица 1. Температуры варки и отжига исследуемых образцов стекла

№	Хим состав, мас. %	$T_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$
1	PbO-80, B ₂ O ₃ -20	850	360
2	PbO-70, B ₂ O ₃ -30	900	360
3	PbO-60, B ₂ O ₃ -40	900	400
4	PbO-51, B ₂ O ₃ -3, SiO ₂ -38,5, K ₂ CO ₃ -7, ZnO-0,5	1100	460
5	PbO-80, B ₂ O ₃ -12, SiO ₂ -4, Al ₂ O ₃ -4	1000	390

и способ формования таблетки. Композит должен быть механически и термически прочным, устойчивым к внешним воздействиям, в том числе выдерживать сильный световой поток лазерного излучения.

Методика эксперимента. Выбраны составы с максимальным содержанием оксида свинца: системы PbO-B₂O₃ и PbO-B₂O₃-SiO₂ с добавками Al₂O₃ и K₂O. Для приготовления шихты использовали такие вещества как H₃BO₃, Pb₃O₄, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, K₂CO₃. Синтез проводился в муфельной печи в корундовых тиглях в течение 3 часов. Составы синтезированных стекол представлены в таблице 1.

Показатели преломления полученных стекол находятся в диапазоне 1,66–2,1. После синтеза стекол, их измельчали до размеров, сопоставимых с размерами порошков люминофоров, прессовали в прессформах и спекали в муфельных печах. Характеристики полученных образцов композита измерялись, используя волоконно-оптический спектрометр USB4000 Ocean Optics Corp.

Результаты и обсуждение. При нагревании оксинитридного люминофора в муфельной печи свыше 500 °С он теряет свои свойства и изменяет свой цвет. Данный процесс односторонний, т.е. при остывании, люминофор не восстанавливал свои свойства. При спекании стекол и смеси

трех люминофоров, все компоненты композита, кроме стекла, теряют свои свойства.

Прессование важный этап в процессе формирования композита. При малых значениях давления, в композите образовывались пустоты, заполненные воздухом. При слишком большом давлении, образцы разрушались и теряли свою форму.

Для каждого композита подбирались режимы синтеза. Проверялись температурные режимы и время выдержки. Спекание производилось при температурах 650–900 °С в течение 3 часов. Часть образцов кристаллизовали при температуре 300 °С в течение 2–5 часов, для исследования спектральных и прочностных характеристик полученного композита. Однако, по сравнению со стеклом, они не показали лучших спектральных и цветовых характеристик.

Вывод. Синтезирован люминесцирующий композит «люминофор в стекле» на основе стекла, содержащего 80 мас. % PbO и люминофоров алюмоиттриевого граната, легированных Се³⁺. Такой образец выдерживает напряжение, подаваемое на лазер возбуждения, 1,52 кВ, более прочен. Также из-за использования стеклянной матрицы, увеличивается срок службы такого светодиода. Он имеет цветовую температуру 5208 К.

Список литературы

1. Tanabe S., Fujita S., Sakamoto A., Yamamoto S. // *Ceramic Transactions*, 2006.– Vol.173.– P.19–25.
2. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. // *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008.– Vol.14.– P.1387–1391.
3. Nishiura S., Tanabe S. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008.– Vol.116.– №1358.– P.1096–1099.
4. Бибик А.Ю., Асеев В.А., Тузова Ю.В., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Швалева М.А., Романов А.Е., Бугров В.Е. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2014.– №5.– С.64–70.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ПО РАСЧЕТУ И ПРОЕКТИРОВАНИЮ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ АВАРИЙНОГО ПРЕВЫШЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

А.В. Семке

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.М. Беляев

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

В современном мире особое внимание уделяется вопросам обеспечения на высоком уровне защиты окружающей среды, безопасности жизнедеятельности и охране труда.

Не редки случаи, когда давление превышает допустимое значение, что может привести как к разгерметизации оборудования, так и к его полному разрушению.

Одним из возможных путей снижения подобного риска на промышленных объектах является применение предохранительных устройств. На основе которых разрабатываются планы мероприятий по локализации и ликвидации аварий и их последствий.

Существует множество специфических требований безопасности труда, рассредоточенных по большому количеству документов различного уровня. На основании данных требований и нормативных документов разработаны различные методики расчета, проектирования и подбора средств защиты технологического оборудования, в том числе и от аварийного превышения давления [1].

К сожалению не все методы расчета, приведенные в Российской нормативной документации, соответствуют нормам международных стандартов API. Все чаще российские нефтегазовые компании требуют от своих поставщиков, чтобы поставляемое оборудование соответствовало нормам стандартов API. Фирмы, не имеющие сертификата API, не допускаются к международным или даже российским тендерам. Эти требования налагаются и на предохранительные устройства [2].

Целью работы является проведение анализа современного состояния нормативно-методической документации по расчету и проектированию средств защиты от аварийного превышения давления.

В ходе работы проведен сравнительный анализ 83 основных источников нормативно-методической документации России, США и стран ЕС по результатам которого выявлены основные недостатки и проблемы Российской документа-

ции.

Текущее состояние российской нормативно-методической документации по «последнему барьеру» предотвращения техногенных аварий и катастроф вызывает большую озабоченность.

Множество важных вопросов в Российских документах либо вообще не рассматривается, либо рассматривается неполно и/или на основе устаревших подходов, не учитывающих современные методы расчета и компьютерного моделирования. Более того, даже, казалось бы, по самым простым вопросам российские нормативные документы содержат досадные неточности или противоречат друг другу.

Общим недостатком российских нормативных документов является отсутствие в них методических основ – как правило, не излагается общий подход к расчету и проектированию по рассматриваемому вопросу, а содержится просто набор указаний и формул практически без пояснения, откуда они взялись и почему следует применять именно их. В результате проектировщик, не понимая общих принципов и подходов, оказывается в растерянности в любой нестандартной ситуации, не описанной явно в нормативном документе. В этом состоит принципиальное отличие от западных стандартов, в которых большое внимание уделяется именно объяснению общих подходов и принципов, которым необходимо следовать.

Среди проблем, которые привлекают в последнее время особое внимание можно выделить следующие:

- проблема предсказания и предотвращения неустойчивой работы клапана, сопровождаемой ударами запорного элемента о седло (так называемый chatter) и приводящей к нарушению герметичности и разрушению клапана;
- разработка методов и моделей учета явлений термодинамической неравновесности течения продукта при расчете клапана и примыкающих трубопроводов;

Список литературы

1. Беляев В.М. «Расчет и проектирование средств защиты» // Беляев В.М., Миронов В.М., Сечин А.И.– Томский политехнический университет.– 2-е изд.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014.– 184с.
2. Корельштейн Л.Б. О российской и зарубежной нормативно – методической документации по расчету и проектированию систем аварийного сброса / Промышленный сервис, 2012.– №3.– 8с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФИЛЬТРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

А.В. Семке

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

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

Смачивание широко распространено в природе, технике, быту и играет важную роль в протекании многих технологических процессов. Смачивание лежит в основе процесса вытеснения нефти из пласта и при осушке природного газа для подачи в магистральный трубопровод.

Важнейшая особенность смачивания состоит в том, что оно определяется взаимодействием жидкости и твердого тела. Это взаимодействие количественно характеризуется величиной краевого угла смачивания, образующего на твердой поверхности вдоль линейной границы раздела твердое тело–жидкость–газ (воздух, жидкость) так называемый периметр смачивания [1]. Краевой угол смачивания принято отсчитывать в полярную фазу. Чем больше краевой угол, тем труднее смочить поверхность и тем меньше приращение чужеродных веществ к поверхности.

При отделении влаги и механических примесей от сырьевого газа часто используют фильтр-сепараторы фирмы PECO (Perry Equipment Corporation), обеспечивающие удаление из газа не менее 98 % всех капель жидкости и твердых частиц размерами более 1 мкм. Первый отсек сепаратора содержит заменяемые раз в полгода формованные элементы. Газ подается в первый отсек, где твердые частицы и капли жид-

кости размером 10 мкм и более не могут проникнуть в элемент и остаются снаружи, смачивая фильтрующую поверхность. Постепенно мелкие капли коалесцируют между собой, образуя конгломераты, и под действием гравитационной силы отделяются и выводятся из аппарата. Мелкие и твердые частицы размером менее 1 мкм улавливаются в толще фильтрующего элемента.

Формованные элементы фильтра-сепаратора могут быть изготовлены из стали, стекла, текстиля (смесь хлопковых и акриловых волокон с добавлением древесной стружки) и др.

Целью работы является определение краевого угла смачивания различных поверхностей и выбор материала фильтрующего элемента фильтра-сепаратора F-430 для эффективного отделения капель водонефтяной эмульсии и механических примесей из сырьевого газа на Лугинецкой газокomppressorной станции. Температура газа составляет $(-5) \div 18$ °С, давление 0,5 МПа.

В качестве смачивающих жидкостей использовались среды разной полярности: дистиллированная вода, вода с добавлением ПАВ (сульфанол), керосин, гептан и водонефтяная эмульсия (ВНЭ) с Лугинецкой газокomppressorной станции. В качестве твердой поверхности использовались пластины из фторопласта

Таблица 1. Краевые углы смачивания

Среда	Краевой угол смачивания различных поверхностей, град							
	ПТФЭ	ПЭ	ПП	стекло	орг. стекло	сталь	Cu	Al
Вода	102	33	53	7	0,7	41	46	31
Вода+ПАВ	37	20	17	1	3	32	40	42
Керосин	15	0,7	3	2	2	1	1	1
Гептан	2	0,5	0,5	0,7	7	0,5	0,5	0,5
ВНЭ	6	13	12	20	41	23	9	15

(ПТФЭ), полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), органического стекла, силикатного стекла, стали, меди и алюминия.

Измерение краевого угла смачивания проводилось на лабораторной установке. Методика заключалась в том, что капля жидкости помещалась на твердую поверхность и проецировалась на экран, где замерялся угол смачивания, представленный в табл.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что лучше всего смачивается водой поверхность из органического и простого стекла, плохое смачивание – у ПТФЭ. Так как водонефтяная эмульсия состоит из полярных и

аполярных компонентов, то формованные элементы необходимо изготовить из материала, хорошо смачиваемого ВНЭ, химически устойчивого, мало подверженного эрозионному износу и дешевого при изготовлении. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют фильтрующие элементы из стеклянных волокон, обладающих прочностью на разрыв, жесткостью и достаточной большой удельной поверхностью.

Фильтрующие элементы, изготовленные из стали, привели к быстрой коррозии металла, которая проявилась еще с большей силой на границе раздела фаз вода–нефть в ВНЭ.

Список литературы

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. *Физико-химические основы смачивания и растекания.* – М.: Химия, 1976. – 232с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

А.П. Семке

Научные руководители – д.т.н., профессор О.В. Казьмина, И.В. Фролова

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

На сегодняшний день ситуация по хранению и использованию техногенных отходов приводит к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу. Следовательно ЗШО является весьма перспективной сферой для инноваций и инвестиций имеющие многоцелевую направленность и их использование позволит решить существенные проблемы связанные с эколого-социально-экономическим развитием любого региона нашей страны. Так же отрицательное воздействие на окружающую среду оказывают соединения серы, и занимает одно из первых мест среди загрязняющих веществ.

Поэтому целью настоящей работы явилась разработка композиционных материалов для получения зольных гранул, которые можно использовать в качестве заполнителя для бетонов.

Зола уноса Краснокаменской ТЭЦ представляет собой сыпучий мелкозернистый материал, полученный после сгорания кускового или пылевидного угля на электростанции. Для стабильного использования золы в качестве уни-

версального вяжущего содержание недожога в ней согласно ГОСТу не должно превышать 3%.

Одной из важных характеристик сыпучего материала является его зерновой состав. В данной работе зерновой состав золы определен методом ситового анализа по ГОСТ 9758-77 [1]. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, исследуемый материал является полидисперсным и представлен в основном частицами менее 0,125 мм. Фракции золы с размером частиц более 0,25 мм имеют более темную окраску и высокие потери при про-

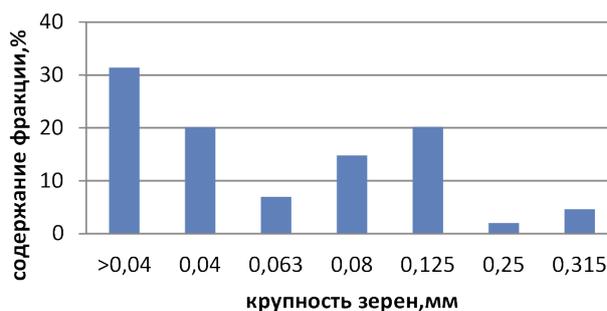


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам

Таблица 1. Физико-механические свойства гранул на основе технической серы и золы Краснокаменской ТЭЦ

Размер фракции, мм	Предел прочности, МПа	Предел прочности после температурной выдержки, МПа	Насыпная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность после температурной выдержки, кг/м ³	Влажность гранул, %
+12	0,1	2,2	1000	725	10
-12+6	0,1	3,0	1050	941	
-6+4	0,001	1,5	1100	970	

каливании, связанные с присутствием в данных фракциях значительного количества несгоревших частиц угля (более 45%) [2]. Несгоревшие частицы целесообразно извлекать из золы, так как они снижают качество строительных изделий. Структура и свойства технической серы соответствуют ГОСТ 127.1-93.

В данной работе гранулы были получены методом окатывания, по двух стадийной технологии. В таблице 1 приведены основные физи-

ко-механические характеристики заполнителей. Характеристики определены согласно стандартным методикам.

Полученные данные показывают, что гранулы обладают высокой прочностью, но достаточно высокой насыпной плотностью, однако это является допустимым для дальнейшего использования гранул в бетоне общестроительных невысоких марок.

Список литературы

1. Коробочкин В.В., Крашенинникова Н.С., Эрдман С.В., Фролова И.В. *Химическая технология неорганических вещества: Лабораторный практикум.* – Томск.: Изд-во ТПУ, 2004. – 172с.
2. *Sulfur-Containing Composite Material for the Concrete Production.* I.V. Frolova, V.V. Tikhonov, A.P. Poltoranina, N.V. Usoltseva, Fu Shuangcheng and A.S. Knyazev, *Advanced Materials for Technical and Medical Purpose.* Trans Tech Publications Ltd, Том 712, сmp. 171–175, 5 сmp. (Key Engineering Materials; том 712).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МНОГОФАЗОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ НА ИХ СВОЙСТВА

Н.А. Сергеева

Научный руководитель – к.т.н., профессор Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, 77.sna@mail.ru

Гипсовые вяжущие и материалы на их основе широко используются в строительстве. Однако, они обладают невысокой водостойкостью и прочностью, значительно уступая изделиям на основе цемента. Улучшить свойства и расширить область применения гипсовых вяжущих и материалов на их основе помогут многофазовые гипсовые вяжущие. Изменяя содержание компонентов многофазовых гипсовых вяжущих можно регулировать их свойства.

Цель работы – изучить влияние состава многофазовых гипсовых вяжущих на их свойства.

Были приготовлены многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ) из строительного гипса и ангидритового вяжущего, полученного обжигом

гипсового камня при 750 °С.

Нормальную консистенцию гипсового вяжущего определяли на вискозиметре Суттарда, а ангидритового вяжущего на приборе Вика. Гипсовое вяжущее имело нормальную консистенцию 54% и короткие сроки схватывания: начало – 5 минут, конец – 9 минут. Нормальная густота ангидритового вяжущего составляла 42%.

Для исследования свойств МГВ были приготовлены девять составов с различным содержанием гипсового и ангидритового вяжущего в интервале от 10% до 90% каждого компонента.

При увеличении содержания ангидрита в вяжущем нормальная густота снижалась. При этом сроки схватывания МГВ увеличивались:

начало – с 7 до 14 минут, конец с 14 до 28 минут.

Известно, что ангидрит гидратируется очень медленно и для ускорения его гидратации необходимо применять добавки – активаторы твердения. Анализ процесса гидратации ангидрита в составе МГВ указывает на его активную гидратацию, что обусловлено присутствием полугидрата в вяжущем, которое выступает в качестве активатора твердения ангидрита.

Многофазовые гипсовые вяжущие имеют высокие прочности на изгиб и на сжатие, а также высокую скорость набора прочности, что подтверждает активирующее действие полугидрата на гидратацию ангидрита.

Сравнение прочностных характеристик гипсового вяжущего и многофазных вяжущих на его основе, показывает, что МГВ с содержанием 50% ангидрита и менее имеют прочность выше, чем гипсовое вяжущее (рис. 1).

МГВ с содержанием 50% ангидрита на 3 суток твердения имеет прочность на сжатие 9 МПа, что составляет 40% от 28-суточной прочности (22 МПа). Вяжущее с содержанием 10% ангидрита на 3 суток твердения обладает прочностью на сжатие 16 МПа, а к 28 суткам прочность достигает 28 МПа. Образцы гипсового вяжущего в трехсуточном возрасте имеют прочность

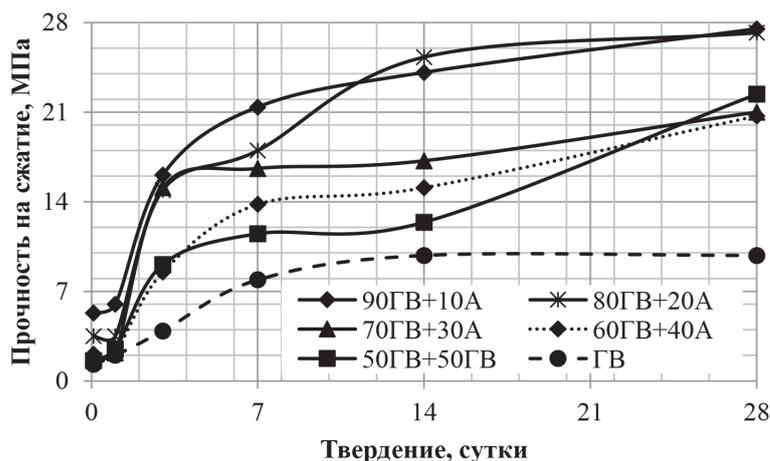


Рис. 1. Прочность гипсовых вяжущих

4 МПа, а в сухом состоянии – 10 МПа. МГВ, которые содержат ангидрита более 60%, твердеют медленней и не дают высоких прочностных характеристик. Возможно, это связано с тем, что количества гипсового вяжущего не хватает для активации ангидрита и требуются дополнительные активаторы твердения.

Многофазовые гипсовые вяжущие обладают более низкой нормальной плотностью, более длинными сроками схватывания, высокими прочностными характеристиками по сравнению с гипсовым вяжущим. Наилучшие свойства показывают многофазовые гипсовые вяжущие с содержанием ангидритового вяжущего от 10% до 50%. Такие вяжущие могут найти широкое применение для производства высокопрочных гипсовых бетонов и изделий на их основе.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ ОСАЖДЕНИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.П. Солоненко

Омский государственный медицинский университет
644099, Россия, г. Омск, ул. Ленина 12, annsolenko@gmail.com

Одним из основных компонентов синтетических медицинских материалов, предназначенных для восстановления костных дефектов, является гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Ввиду подобия минеральной составляющей твердых тканей человека он обладает биосовместимостью и биоактивностью. Однако, малая растворимость вещества (и низкая скорость интеграции в живую систему) существенно ограничивают области его возможного применения. В этой связи разрабатываются различные прие-

мы корректировки свойств ГА. В их числе введение в структуру соли изоморфных примесей (например, CO_3^{2-} или SiO_3^{2-} [1, 2]), получение композитов с биополимерами (желатин, хитозан [3, 4]) или более растворимыми кальциевыми соединениями (CaCO_3 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5, 6]).

Цель исследования – установление возможности получения композитов ГА и волластонита (ВТ, $\beta\text{-CaSiO}_3$) с варьируемым содержанием компонентов путем совместного осаждения солей в водном растворе.

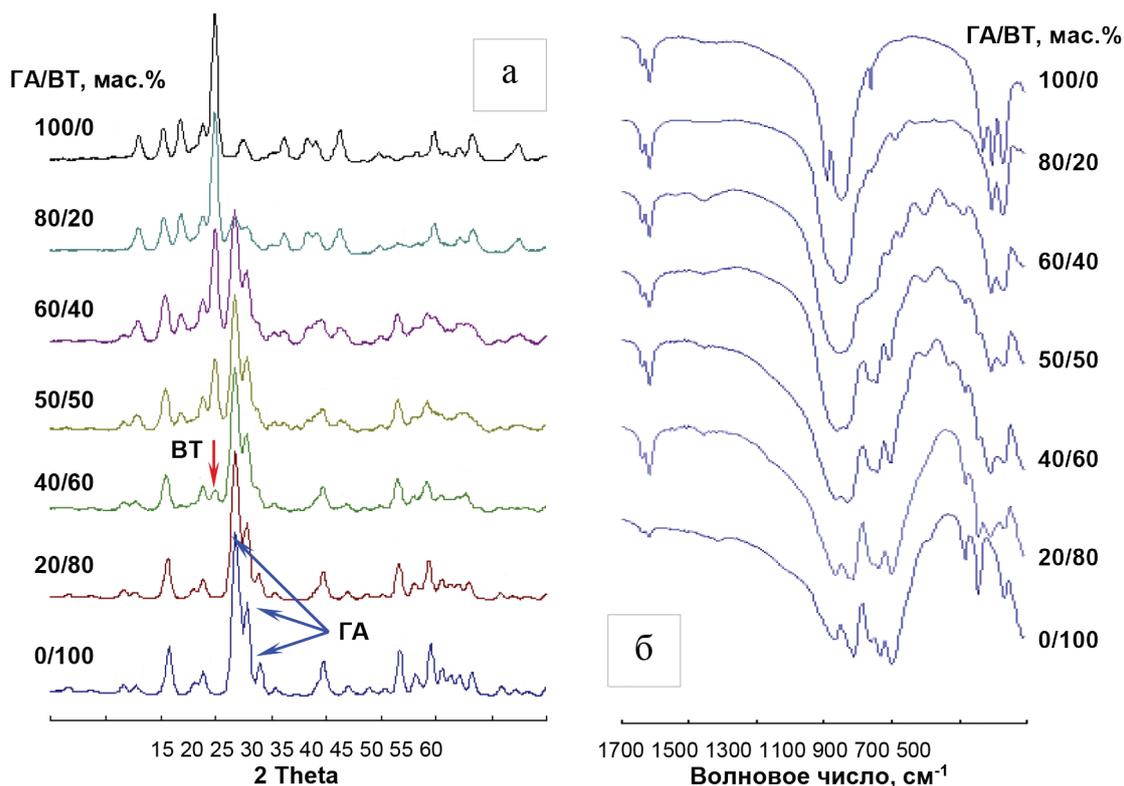
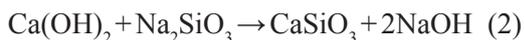
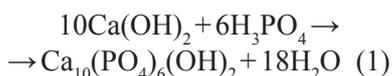


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) композитов ГА/ВТ

Синтез композиционных материалов проводили по реакциям (1) и (2). Полученные твердые фазы отфильтровывали, высушивали, перемалывали в порошок и прокаливали при 1000 °С. Образцы исследовали с применением методов РФА, ИК-Фурье-спектроскопии и СЭМ.



Установлено, что полученные в результате осаждения и прокаливания образцы содержат $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-CaSiO}_3$ (рис. 1а). По мере уменьшения содержания апатита в материалах интенсивность рефлексов при 32,2°, 34,0° и 35,4° по 2θ снижается, тогда как пик при 30° по 2θ, характерный для фазы ВТ, становится более вы-

раженным. В ИК-спектрах порошков совместно проявляются полосы поглощения фосфатов (565, 603, 630, 962, 1040, 1090 и 1650 cm^{-1}) и гидроксильных групп (1625 и 1645 cm^{-1}) из структуры $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, а также силикат-ионов (565, 645, 680, 902, 935, 962, 1018, 1080 и 1200 cm^{-1}), входящих в состав $\beta\text{-CaSiO}_3$ (рис. 1б). Исследование методом СЭМ композитов показало, что порошки имеют неоднородный дисперсный состав и характеризуются наличием как мелких (субмикронных), так и крупных (> 10 мкм) агломератов.

Таким образом, установлена возможность получения композитов ГА и ВТ с варьируемым содержанием компонентов путем совместного осаждения солей в водном растворе.

Список литературы

1. Frank-Kameneckaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina M., Poritskaya L. // *Journal of molecular structure*, 2011.– Vol.992.– P.9–18.
2. Bulina N., Chaikina M., Andreev A., Lapina O., Ishchenko A., Prosanov I., Gerasimov K., Solovyov L. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014.– P.4810–4825.
3. Kollman T., Simon P., Carrillo-Cabrera W., Braunbarth C., Poth T., Rosseeva E.V., Kniep R. // *Chem. Mater.*, 2010.– Vol.22.– P.5137–5153.
4. Фадеева И.В., Баринов С.М., Федотов А.Ю., Комлев В.С. // *ДАН*, 2011.– Т.441.– №5.– С.639–642.
5. Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Шворнева Л.И., Фадеева И.В., Шибаева Т.В., Баринов С.М. // *ДАН*, 2010.– Т.432.– №2.– С.199–202.
6. Солоненко А.П., Голованова О.А. // *ЖНХ*, 2014.– Т.59.– №1.– С.12–20.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ФОСФОГИПСА НА СВОЙСТВА АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Д.С. Сотниченко

Научный руководитель – к.т.н., профессор Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, г. Москва, пл. Миусская 9, sotnichenko.d@bk.ru.

Фосфогипс является многотоннажным отходом. Образуется он экстракционным способом при производстве ортофосфорной кислоты в процессе сернокислотной переработки природного фосфатного сырья (апатитов или фосфоритов).

Фосфогипс содержит в своем составе более 96% дигидрата или полугидрата сульфата кальция, что соответствует 1-му сорту качества и является перспективным сырьем для производства гипсовых вяжущих веществ, но использование его сдерживается наличием ряда примесей, которые в дальнейшем снижают качество вяжущего. Поэтому, как правило, процессу получения гипсового вяжущего из фосфогипса предшествует стадия его отмывки от примесей [1].

Одним из способов повышения активности сырьевых материалов является их механоактивация. При механической активации происходит измельчение материала, что можно рассматривать не только как процесс увеличения поверхности, но и как процесс увеличения свободной энергии [2].

Целью работы являлось изучение влияния механической активации фосфогипса на продукты его обжига.

Исходный материал – фосфогипс, взятый из отвалов. Механическая активация проводилась в роторно-пульсационном аппарате (РПА). Готовилась суспензия фосфогипса с водой в соотношении Т:Ж=1:2, затем полученная смесь обрабатывалась в РПА в течение 3 и 5 минут.

После активации суспензия обработанного фосфогипса отфильтровывалась и далее следовал процесс обжига при 960 °С. Затем производился помол ангидритового клинкера до значения удельной поверхности 3500 см²/г.

Нормальная плотность ангидритового вяжущего без предварительной механоактивации фосфогипса составила 21%, после обработки – 23%. Сроки схватывания практически не менялись и составили: начало 45–50 мин., конец

85–95 мин.

Для определения прочности ангидритового вяжущего образцы формовались при водогипсовом отношении равном нормальной густоте и твердели в воздушно-влажных условиях.

По мере увеличения времени твердения, прочность ангидритового вяжущего увеличивалась, максимальное значение у контрольного образца 15 МПа наблюдалось уже на 7 сутки твердения, незначительно изменяясь к 28 суткам. Ангидритовое вяжущее из механоактивированного фосфогипса набирало максимальную прочность 28–36 МПа к 14 суткам твердения (рис. 1).

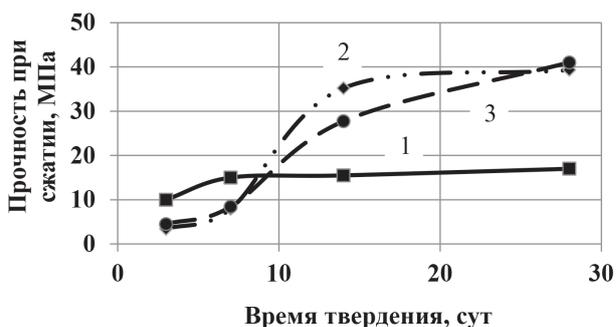


Рис. 1. Зависимость прочности ангидритового вяжущего от времени твердения. Время механообработки сырьевой смеси: 1 – без обработки; 2 – 3 мин; 3 – 5 мин.

Таким образом механическая обработка фосфогипса привела к значительному увеличению прочности ангидритового вяжущего. Это обусловлено тем, что измельчение материала является не только механическим, но и химическим процессом, при котором происходит изменение свободной энергии молекул, что приводит к смещению химических и фазовых равновесий [2].

В ходе работы было выявлено, что механическая активация фосфогипса положительно влияет на свойства ангидритового вяжущего, увеличивая его прочность в 2 раза.

Список литературы

1. Иваницкий В.В., Класен П.В., Новиков А.А. и др. *Фосфогипс и его использование.* – М.: Химия, 1990. – 224с.
2. Болдырев В.В. // *Механохимия твердых неорганических веществ. Успехи химии*, 1971. – Т.40. – №10. – С.1835–1856.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Верещагин; д.т.н., профессор Т.С. Петровская

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

В настоящее время обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, которую можно получить при помощи совмещения комплекса рентгеновской томографии, моделирования и 3D-печати индивидуальных имплантатов для каждого пациента. В этом плане перспективными материалами считаются полимеры (и их композиты на основе биокерамики), особенно, полилактидов и других биорезорбируемых полимеров [1]. Срастание костной ткани со структурой трехмерного имплантата значительно повышает механическую прочность биокомпозита «имплантат-кость».

Цель работы: разработать серию композитов на основе синтезированных фосфаты кальция – L,D-полилактид, пригодных для печати на принтере по технологии FDM, имеющих достаточную прочность для использования их в имплантатологии.

Ключевым компонентом композита является синтетический гидроксиапатит (ГА), полученный по ранее разработанной технологии и эффективный с точки зрения физиологии биокерамический образец [2]. В эксперименте использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100 г/моль [3].

Выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию. Учитывая, предъявляемое минимальное напряжение сжатия материала не должно быть менее 70 МПа предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10–12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата (рис. 1.) При уменьшении среднего размера частиц в перспективе можно достичь большей концентрации в

чистом композите. Данное содержание в композите в полимере не носит регулирующего характера в резорбции и вносит малый вклад.

Исследования показали, что увеличение содержания ГАП в чистом композите с ПЛА, приводит к уменьшению прочности экспоненциально, поэтому нами были подобраны пластифицирующие и стабилизирующие добавки, для упрочнения конечных свойств композита, а также улучшения реологических свойств шликера при печати на 3d-принтере. Сами добавки являются нетоксичными для организма, но и будучи введенными в композит, снижают риск отторжения, и повышают (в теории) приживаемость имплантата. Так, например, глицерин служит питательной средой для образования новых клеток, а ацетат серебра несет обеззараживающую функцию, препятствуя полимеру вбиранию в себя клеток и образование злокачественных.

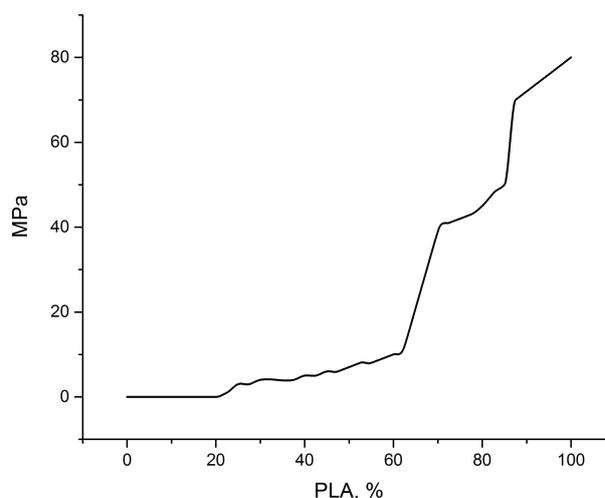


Рис. 1. Зависимость прочности композита ГАП-ПЛА

Список литературы

1. Rittweger J., Beller G., Ehrig J., Jung C., Koch U., Ramolla J., Schmidt F., Newitt D., Majumdar S., Schiessl H., Felsenberg D. *BONE-MUSCLE STRENGTH INDICES FOR THE HUMAN LOWER LEG. BONE* Elsevier Science Publishing Company, Inc., 2000.– Vol.27.– №2.– P.319–326
2. N.E. Toropkov et al *Influence of synthesis conditions on the crystallinity of hydroxyapatite obtained by chemical deposition 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.– Vol.156.– №1.– P.6–13.*
3. V.N. Glotova, T.N. Bikhullina, A.E. Lukianov, V.T. Novikov, *LACTIDE AND LACTIC ACID OLIGOMER SOLUBILITY IN CERTAIN SOLVENTS, Petroleum & Coal Volume 58, 2016, Issue 5 „New directions for development of petrochemical technology”.– P.585–589.*

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ГИПСОЦЕМЕНТНО-ПУЦЦОЛАНОВОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКСТРУДЕРА

А.О. Торшин, И.В. Корчунов, А.М. Ахметжанов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, antoni-94@mail.ru

В последние годы всё больше сфер производства автоматизируется, так как это гораздо выгоднее и безопаснее чем то, где главным орудием является сам человек. Строительство – одно из немногих производств, которые не прошли автоматизацию.

Но и в этой сфере появляются идеи и разрабатываются способы автоматизации производства. 3D-печать различных сооружений является одной из таких перспектив. Основой работы 3D-принтера является технология послойного экструдирования. Принцип строительства очень простой: 3D-принтер «заполняют» бетонной смесью, и затем осуществляется процесс трехмерной печати, когда слой за слоем формируется заданная конструкция. Нижние слои постепенно уплотняются, что дает им возможность выдерживать все более увеличивающийся вес кон-

струкции [1].

Следовательно, существуют особые требования, предъявляемые к составу рабочей смеси. Она должна обладать тиксотропными и адгезионными свойствами, быть удобоукладываемой принтером и в то же время не растекаться под воздействием последующих слоёв.

Изучив данные о составах рабочих смесей для 3D-печати, на первом этапе целью было поставлено разработать состав на гипсоцементно-пуццолановом вяжущем (ГЦПВ). Состав ГЦПВ был выбран по результатам ранее проведенных исследований [2].

Для достижения требуемых свойств рабочей смеси были исследованы добавки классов: гиперпластификатор (ГП), эфир целлюлозы (ЭЦ), релаксанты (РПП) и различные волокна (В).

Таблица 1. Свойства гипсоцементно-пуццоланового камня

Добавка к ГЦПВ	Свойства				
	Сроки схватывания, мин.		Пористость, %	Водостойкость, K_p	Потеря прочности камня, % после 20 циклов замораживания-оттаивания
	начало	конец			
–	5	12	15,2	0,78	31,6
ГП	7	14	7,2	0,92	14,1
ЭЦ	14	25	17,3	0,71	59,4
РПП	7	13	10,1	0,88	8,9
В	7	12	11,3	0,90	15,9
Комп	11	22	8,2	0,92	11,1

Были изучены такие свойства, как сроки схватывания, удобоукладываемость, прочность при изгибе и сжатии, водостойкость, пористость и морозостойкость ГЦПВ в присутствии исследуемых добавок и при их комплексном введении (таблица 1).

Результаты показали, что гиперпластификатор и РПП положительно влияют на свойства гипсоцементно-пуццоланового камня (прочность увеличивается на 20%, водостойкость повышается на 10%, показатель пористости падает на 5–7%). Эфир целлюлозы, несмотря на негативное влияние на свойства, необходим для достижения требуемой удобоукладываемости 3D-принтером, а именно для регулирования

вязкости, пластичности и сроков схватывания. Волокна были введены в состав для улучшения прочностных показателей.

Таким образом, был создан состав применимый для использования демонстрационным 3D-принтером, на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего модифицированного комплексом функциональных добавок и волокнами, в результате прочность камня увеличилась на 20%, пористость снизилась в 2 раза, значительно повысились водостойкость и морозостойкость (на 10 и 60% соответственно).

Дальнейшие исследования направлены на разработку рабочей смеси на основе цемента для строительного 3D-принтера.

Список литературы

1. *Khoshnevis B., Bekey G. Automated Construction using Contour Crafting – Applications on Earth and Beyond / Proceedings of the 19th International Symposium on Automation and Robotics in Construction, Gaithersburg, Maryland, 2002.– P.489–494.*
2. *Торшин А.О., Зырянов М.С., Манушина А.С. Коррозия гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Наука вчера, сегодня, завтра: Сб. статей студентов, аспирантов, мол. ученых и преподавателей. РИО МЦИИ «ОМЕГА САЙНС», 2015.– С.36–38.*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

М.С. Тощевикова, М.В. Попов, А.Г. Баннов, С.И. Юсин
Научный руководитель – м.н.с., старший преподаватель М.В. Попов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20, popovmaxvik@gmail.com

По определению Конвея [1] электрохимические конденсаторы, или суперконденсаторы (СК) – это электрохимические приборы, в которых происходят квазиобратные электрохимические зарядно-разрядные процессы. Они состоят из электродов, изготовленных из материалов с развитой внутренней поверхностью, которые разделены сепаратором и помещены в герметичный корпус. Внутренняя среда суперконденсатора заполняется электролитом.

В качестве электродного материала применяют высокодисперсный углерод. Данный материал имеет развитую удельную поверхность, которая достигает сотни и даже тысячи м²/г, и отличаются хорошей электропроводимостью. Высокодисперсный углерод зачастую представлен в виде сажи, активированных углей и нанопористых углеродных материалов.

В данной работе для создания углеродного электрода для суперконденсатора применяют

наноконпозиционные материалы, в состав которых входит терморасширенный графит и нановолокнистый углерод [2].

Терморасширенный графит (ТРГ) представляет собой углеродный материал, который характеризуется низкой плотностью, наличием в основном макро- и мезопор. ТРГ отличается высокими значениями емкости в связи с высокой удельной поверхностью (300–350 м²/г), что предопределяет использование данных материалов в качестве электродных [3].

Нановолокнистый углерод (НВУ) представляет собой гранулы, которые образованы переплетенными между собой углеродными нановолокнами со структурой вложенных конусов. Удельная поверхность составляет 100 м²/г. Размер частиц углерода варьируется в диапазоне от 10 мкм до 5 мм. Благодаря широкому комплексу интересных свойств, таких как высокая прочность, высокая электро- и теплопроводность,

данная разновидность углеродных наноматериалов обладает перспективами применения во многих областях, в частности, в качестве наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимических датчиков, электродных материалов для суперконденсаторов и др. [4].

В данной научно-исследовательской работе рассматривались три вида композиционных материалов. (Ni/НВУ, Ni/ТРГ, НВУ/ТРГ). Экспериментально установлено, что емкость суперконденсаторов на базе терморасширенного графита может достигать 110 Ф/г. Стоит отметить, что емкость данных материалов может быть значительно повышена за счет нанесения наночастиц оксидов металлов.

В рамках эксперимента на НВУ и ТРГ были нанесены частицы никеля, с целью повышения удельной ёмкости материала. Нанесение частиц металлического никеля проводилось путём пропитки углеродного материала водным раствором соли никеля в заданном соотношении. Далее образец высушивался и восстанавливался в среде

водорода.

Композиты исследовались на удельную поверхность методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quantachrome NOVA 1000e. Проводились исследования на удельную ёмкость при помощи установки Elins P-30SM в трёхэлектродной ячейке.

Установлено, что удельная ёмкость композита Ni/ТРГ при скорости развёртки 2 мВ/с достигает 116,3 Ф/г.

Удельная поверхность композитов Ni/ТРГ и Ni/НВУ составляет 42 м²/г и 160 м²/г соответственно.

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) установили, что нанесение металлического никеля равномерное. Размер частиц никеля варьировался от 20 до 40 нм.

Спектр энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-спектр) показал, что содержание металлического никеля в образце составило 20 масс. %.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1

Список литературы

1. Conway B.E.. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications.*— New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.— 685p.
2. Рево С.Л., Будзуляк И.М., Рачий Б.И., Кузюшин М.М. // *Журн. электронная обработка материалов*, 2013.— Т.49.— №1.— С.71–75.
3. Shibaev A.A., Yusin S.I., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Bannov A.G. // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016.— Vol.89.— Iss.5.— P.739–745.
4. Баннов А.Г., Уваров Н.Ф., Кувишинов Г.Г., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Шашок Ж.С., Вишневецкий К.В. // *Журн. химия, технология органических веществ и биотехнология*, 2014.— №4.— С.31–34.

СИНТЕЗ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ

М.И. Тычкина, Л.А. Леонова

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

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

Стехиометрический естественный гидроксипатит кальция (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является идеальным биосовместимым материалом для восстановления поврежденных костей и зубов. Однако при синтезе ГА сравнительно просто регулировать состав и морфологию кристаллитов, и, тем самым, биоактивность материала.

Существуют различные методы и экспериментальные данные по синтезу ГА: из апатита, содержащегося в костях животных [1], из при-

родных минералов (апатитовых месторождений, кораллов) [2]. Наиболее популярным является синтез ГА в лабораторных условиях [3], как правило, из водных растворов. Основной задачей химиков-технологов является получение ГА с заданной мелкокристаллической структурой и стехиометрическим соотношением $\text{Ca/P}=1,67$.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез порошка, приближенного к стехиометрическому ГА с соотношением $\text{Ca/P}=1,67$,

Таблица 1. Химико-технологические свойства осадков ГА (разрежение под фильтром – 10 см.вод.ст. Объём фильтрата – 50 мл. Поверхность осадка на фильтре – 23 см²)

Опыт	Выход ГА по массеот стехиометрической, %	Отношение объема маточного раствора к объему осадка	Время фильтрации, с	Коэффициент фильтрации K_{ϕ} , см/с	Са/Р
1	53	1,56	1920	$6,4 \cdot 10^{-6}$	1,53
2	94	0,71	1320	$1,04 \cdot 10^{-5}$	1,63
3	61	0,88	900	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1,84

при варьировании условий синтеза (состав реагентов, их концентрации). Одной из задач исследования было: выбрать осадитель для наиболее полного синтеза.

В данной работе был осуществлен метод гомогенного осаждения с использованием комплексного соединения – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Методика синтеза, подробно описанная в работе [4], включает в себя следующие стадии: подготовку растворов, получение комплекса Са с ЭДТА, осаждение ГА, старение осадка, отделение осадка от маточного раствора, промывание на фильтре, сушку и прокаливание порошка.

Были произведены синтезы, в которых в качестве источника Са²⁺ использовали 0,3М раствор Са(НО₃)₂, который смешивали в стехиометрическом соотношении (1 : 1) с раствором Na₂-ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) и к этой смеси по каплям приливали раствор источника фосфат-ионов, в зависимости от опыта: NH₄H₂PO₄ (1 опыт), (NH₄)₂HPO₄ (2 опыт), Na₂HPO₄ (3 опыт).

В ходе экспериментов исследовались химико-технологические свойства осадков: коэффициент фильтрации естественно уплотнённого осадка, скорость отстаивания и объемы конечного отстоя осадка, массовый выход продукта; а так же соотношение Са/Р по данным элементного анализа атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Таблица). Коэффициент фильтрации осадка определяли по формуле Дарси, выведенной для изучения водопроницаемости грунтов [5]:

$$Q = K_{\phi} S \frac{H}{l} t,$$

где Q – объём фильтрата, см³; K_{ϕ} – коэффициент фильтрации, см/с; S – поверхность осадка на фильтре, см²; H – разрежение под фильтром, см.вод.ст.; l – толщина слоя осадка, см; t – время фильтрации, с.

Из экспериментов следует, что наиболее отвечающим технологическим требованиям и стехиометрии, получен ГА синтезом с использованием (NH₄)₂HPO₄.

Список литературы

1. Способ получения биологического гидроксиапатита: патент Рос. Федерация №2494751; заявл. 13.07.13; опубл. 30.08.13, Бюл. №1–3с.
2. Имплантация гидроксиапатита морского коралла в эксперименте, Гистологическое исследование // Рефракционная хирургия и офтальмология: патент Рос. Федерация №3784971; заявл. 23.10.07; опубл. 01.11.07, Бюл. №5с.
3. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция.– М.: Наука, 2005.– 187с.
4. Гузеева Т.И., Гузеев В.В., Леонова Л.А. и др. Получение порошка гидроксиапатита в ходе жидкофазного синтеза // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.315.– №3.– Химия.– С.47–50.
5. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов.– Л.: Химия, 1980.– 208с.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В БОРОСИЛИКАТНЫХ И СВИНЕЦ-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ НА СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Д.О. Тютюнькова, Д.А. Пашков

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Tutunkovadarya@mail.ru

Низкотемпературные материалы и технология ЛТСС (low temperature co-fired ceramic) появились как усовершенствование высокотемпературной корундовой керамики, они обладают малым значением диэлектрических потерь, температурным коэффициентом термического расширения близким к кремнию, а так же высокой герметичностью после обжига.[1] Температура спекания таких материалов находится в диапазоне 800–900 °С, что дает возможность использовать металлические проводники с низкими потерями. В зарубежных материалах (DuPont 951) используются композиционные материалы, основанные на стеклообразующей системе $PbO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, которая имеет ряд недостатков. [2] При температурной обработке оксид свинца обладает ярко выраженной летучестью, что может сказываться на конечном продукте, так же, обладая достаточно высокой плотностью, он оказывает токсичное действие на организм человека.

Целью данной работы являлось исследование влияния вязкости бессвинцового стекла на спекание композиционных материалов с техническим глиноземом и сравнение с зарубежными аналогами.

Для исследования были выбраны боросиликатное стекло из системы $CaO-B_2O_3-SiO_2$ (CBS) и свинец-боросиликатное стекло на основе системы $CaO-Al_2O_3-PbO-SiO_2$ (CAPS), составы которых приведены в таблице 1.

Варку стекол содержащих оксид кальция затрудняет большое количество карбонатов (основной сырьевой материал $CaCO_3$), разлагающихся в диапазоне 850–1000 °С, которые

вспениваются при значительном количестве расплава (более 10%). Для декарбонизации необходимо очень плавный нагрев от 800 до 1000 °С и изотермическая выдержка в 1 час. Дальнейший нагрев до температуры варки можно вести достаточно быстро 120–150 °С/час. Режим варки стекол изображен на рисунке 1.

В ходе проведенных работ обнаружено, что температура стекловарения образца CAPS значительно выше температуры стекла CBS и превышает 1500 °С. Это является существенным недостатком использования свинец-боросиликатного стекла, поскольку использование температур выше 1500 °С затрудняет процесс варки и требует больших затрат в изготовлении.

Для составления композиции использованы техникей глинозем (марки Nabalox с более 98% $\alpha-Al_2O_3$) и синтезированное стекла были предварительно измельчены. Смешение компонентов композиции проводилось в мини-мельнице вибрационного типа с мелющими телами и футеровкой из ZrO_2 . В результате был получен порошок композиционного материала со сред-

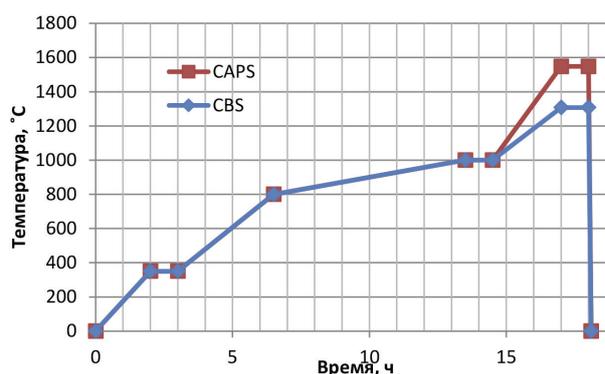


Рис. 1. Температурный режим варки стекол

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в исследуемых стеклах

Оксиды в составе стекол	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O
Содержание в стеклах CBS, мас. %	58,00	—	17,00	2,00	19,00	0,20	3,80
Содержание в стеклах CAPS, мас. %	56,50	17,20	4,50	9,10	8,60	—	4,10

ним размером фракции около 3 мкм. Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах

800, 850, 900 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин. и выдержкой 30 минут.

Список литературы

1. Кондратюк Р. Низкотемпературная совместно спекаемая керамика (LTCC). Премущества. Технология. Материалы // Передовые технологии, 2011. – №5. – С.14–17 // Передовые технологии, 2011. – №5. – С.14–17.
2. US 4,654,095. Mar 31, 1987. DIELECTRIC COMPOSITION // Appl. №715,971 / Jerry I. Steinberg, Wilmiton, Del.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Н.В. Усольцева

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

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

Пористая структура материала играет ключевую роль во многих сорбционных и каталитических процессах. Особый интерес представляет изучение пористой структуры наноматериалов, характеризующихся высокой агрегируемостью вследствие нестабильности частиц.

В настоящее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств нанодисперсных материалов на основе оксидов меди и алюминия с высокоразвитой пористой структурой [1–2], проявляющей каталитическую активность в различных процессах превращения органических и неорганических соединений [3–4].

Оксид меди(I), формирующийся при совместном электрохимическом окислении меди и алюминия в концентрированных растворах

хлорида натрия (15 и 25 % мас.), при старении в растворе превращается в безводный $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и гидратированный $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ гидроксиды меди.

Анализ характеристик пористой структуры продуктов электролиза в концентрированных растворах хлорида натрия показал, что независимо от температуры удельная площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) и суммарный объем пор (V_{Σ}) образцов, полученных при одинаковых значениях плотности тока, уменьшаются с ростом содержания соединений меди в составе системы.

В результате прокаливания при 250 °С независимо от условий проведения процесса электролиза удельная площадь поверхности снижается на 8–18%, а объем пор увеличивается на

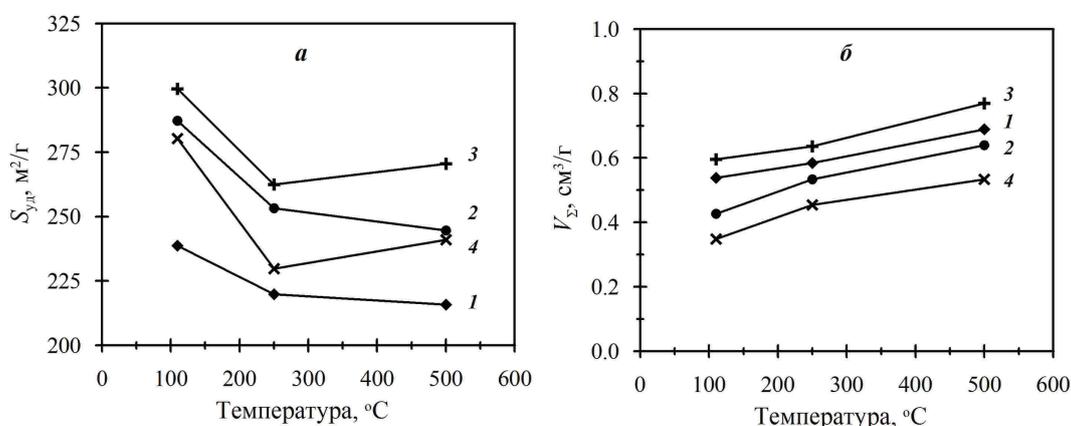


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности (а) и суммарного объема пор (б) продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрациями, % мас.: 15 (1, 2) и 25 (3, 4). Плотность тока, А/см²: 1 (1, 3), 2 (2, 4)

7–30% (рис. 1а). При этом уменьшение $S_{уд}$ тем больше, чем выше плотность тока и концентрация раствора электролита. Последующее прокаливание при 500 °С вызывает снижение $S_{уд}$ на 2–3,5% в растворе с концентрацией 15 % мас., но увеличение $S_{уд}$ на 3–5% в растворе с концентрацией 25 % мас.; при всех условиях объем пор возрастает на 18–21% (рис. 1б). Наблюдается корреляция между изменением объема пор образца и изменением его массы (Δm), определенным из результатов ДСК/ДТГ/ТГ анализа. Уменьшение массы образцами в интервале от 30 до 110 °С увеличивается с ростом концентрации раствора электролита и плотности тока. Результатом термических превращений, сопровождающихся уменьшением массы образцов, продуктов электролиза при прокаливании является формирование оксидов меди и алюминия.

Образцы характеризуются мезопористой

Список литературы

1. Britto S., Kamath P.V. // *Journal of Solid State Chemistry*, 2009.– Vol.182.– Is.5.– P.1193–1199.
2. Железнова А., Ильин А.П., Ильин А.А. Синтез мелкодисперсного катализатора состава $CuO-Al_2O_3$. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.– 60с.
3. Лаев С.С., Фоменко В.В., Юрьев Т.М., Милюкова Т.П., Салахутдинов Н.Ф. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2006.– Т.14.– №5.– С.523–528.
4. Xie G., Liu Z., Zhu Z., Liu Q., Ge J., Huang Z. // *Journal of Catalysis*, 2004.– Vol.224.– Is.1.– P.42–49.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А.В. Феоктистов

Научный руководитель – старший преподаватель Н.А. Попова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Мюсская 9, alvifeoktistov@gmail.com

Карбид кремния обладает высокой температурой плавления, низким коэффициентом расширения и высокой теплопроводностью, что делает его перспективным для получения материалов с повышенными рабочими температурами. Спекание материалов из карбида кремния до нулевой пористости традиционно требует высоких энергозатрат. Одним из путей решения настоящей проблемы является использование добавок увеличивающих диффузионную активность при спекании [1].

Перспективно применение добавок, образующих твердые растворы на основе карбиде кремния и увеличивающие коэффициент диф-

структурой. Пористая структура высушенных продуктов электролиза образована преимущественно порами с размерами от 4,3 до 30,5 нм (15 % мас.), от 4,3 до 79,5 нм (25 % мас.). Объем пор уменьшается с ростом их размера. Увеличение плотности тока до 2 А/см² позволяет получить продукты с более узким распределением пор по размерам в интервалах 4,3–17,6 нм (15 % мас.) и 4,3–12,1 нм (25 % мас.) и большей долей пор с размерами вблизи нижнего предела диапазона мезопор. Формирование при термообработке пор с размерами 3,7 нм обусловлено дегидратацией бемита и гидроксидов меди.

С увеличением температуры обработки уменьшается объем пор с размерами до 5,2 нм, в наибольшей степени уменьшается объем пор с размерами 3,7 нм, а объем пор с размерами более 5,2 нм увеличивается.

фузии. Этим требованиям отвечают добавки акцепторного типа – бор, галлий, алюминий и др. Проблемой акцепторных добавок является сильный приповерхностный характер их растворения [2], что вызывает необходимость использования порошков субмикронного размера.

Для достижения меньшей рекристаллизации и получение материалов с высокими физико-механическими свойствами перспективен метод искрового плазменного спекания (ИПС), уменьшающий время обжига до нескольких минут [3].

Для спекания использовали механическую смесь, карбида кремния ($d_{50}=0,8$ мкм) с аморф-

Таблица 1. Свойства полученных карбидокремниевых материалов

Состав/время выдержки	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность, МПа
SiC-3% B/6 мин.	2,58±0,02	12,0±0,8	154±3
SiC-3% B/10 мин.	2,54±0,03	12,1±0,1	180±3
SiC-3% B/15 мин.	2,54±0,02	12,0±0,3	180±6
SiC-5% B/6 мин.	2,55±0,04	9,4±0,1	99±4
SiC-5% B/10 мин.	2,59±0,01	8,01±0,5	108±5
SiC-5% B/15 мин.	2,73±0,02	0,0	147±5
SiC-3% B/6 мин., синтез	2,76±0,02	10,61±0,2	194±4
SiC-3% B/10 мин., синтез	2,79±0,01	8,23±0,3	204±3
SiC-3% B/15 мин., синтез	2,95±0,03	2,45±0,1	188±6
SiC-5% B/6 мин., синтез	2,98±0,02	0,52±0,1	265±7
SiC-5% B/10 мин., синтез	3,09±0,01	0,0	243±4
SiC-5% B/15 мин., синтез	3,11±0,02	0,0	224±4

ным бором (30–60 нм) с концентрациями 3 и 5 мас.% полученная смешением в мельнице планетарного типа в течение 2 часов. Для эксперимента сравнения синтезировали прекурсор из полученных механических смесей при температуре 1500 °С в течение 1 часа в среде аргона. ИПС проводили в среде аргона при температуре 1850 °С со скоростью нагрева 600 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре 6, 10 и 15 минут. Давление прессования для всех составов 20 кН

В настоящей работе исследовали влияние предварительного синтеза на свойства получаемых материалов методом искрового плазменного спекания.

Результаты по определению кажущейся плотности, открытой пористости и прочности при изгибе представлены в таблице 1.

Для составов, содержащих 3 и 5 мас.% бора без предварительного синтеза во всём интервале исследуемых времён выдержки прочность растёт, что связано с уменьшением открытой пористости. При этом для состава, содержащего 5 мас.% бора наблюдается меньшая прочность,

что связано с наличием меньшего количества пор (косвенно подтверждается значениями кажущейся плотности), т.е. меньшим количеством концентраторов напряжения. Прочность материалов, полученных после синтеза прекурсора во всём исследуемом интервале времён выдержки выше, что связано с меньшей пористостью. При этом кажущаяся плотность материалов, включающих предварительный синтез выше. Значения прочности материала состава SiC-3% полученного из прекурсора в исследуемом интервале примерно одинаковы. Для материала состава SiC-5% включающего предварительный синтез прочность в исследуемом интервале времён выдержки падает, что связано с рекристаллизацией при сохранении нулевой открытой пористости.

Полученные данные позволяют говорить о том, что предварительный синтез прекурсора твёрдого раствора бора в карбиде кремния позволяет достичь нулевой открытой пористости в исследуемом интервале времён выдержки, что положительно сказывается на прочности получаемых изделий.

Список литературы

1. Stobierski L., Gubernat A. // *Ceramics International*, 2003. – №29. – С.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. – С.71–89.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

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

В последние годы нанокристаллические материалы привлекают внимание научного мира благодаря проявлению таких свойств, как: повышенная твердость, высокая удельная теплоемкость и т.д. [1]. Обоснование данных свойств материала в нанокристаллическом состоянии обычно связывается с проявлением различных размерных эффектов на зернах наноразмерных частиц. Нанокристаллические оксиды выглядят наиболее перспективными относительно других материалов, поскольку обладают повышенной химической и термостабильностью. Нанооксиды не изменяют своей структуры и размеров зерна даже при температуре порядка 800 К [2].

Оксид алюминия является одним из наиболее часто используемых благодаря своим привлекательным механическим свойствам: твердость, прочность и вязкость [3]. На данный момент известны две наиболее широко распространенные и стабильные фазы Al_2O_3 : корундовый $\alpha-Al_2O_3$ и шпинель дефектного типа $\gamma-Al_2O_3$ [4, 5]. Применяют оксид алюминия в ракетном топливе, взрывчатых веществах, пиротехнике, а также в качестве изоляторов и т.д. [6–8].

Получают оксид алюминия разнообразными методами, один из главных методов – промышленный метод Байера [9]. Однако освоенный промышленностью метод Байера не удовлетворяет требованиям по высокой химической чистоте, а также длителен по времени получения материала.

Известен метод плазмодинамического синтеза на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа. Основными преимуществами данного метода являются: быстрдействие, простота получения и экологичность технологии [10]. Простота метода заключается в том, что, используя в качестве ствола трубу из алюминиевого сплава, в составе которого около 5%

магния, и при закачке в камеру-реактор газобразного прекурсора – кислорода, возможно получение уникальных фаз оксида алюминия. Синтез Al_2O_3 осуществлялся за счет эрозии Al ствола. При протекании дуги по ускорительному каналу происходит наработка основного материала (Al), после чего он выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом, образуя требуемый продукт.

Синтезированный продукт анализировался следующими современными методами: методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000S) и методом просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM 12).

Расшифровка рентгеновской дифрактограммы проведена с помощью программы Search-Match и базы структурных данных PDF2. В результате расшифровки были идентифицированы следующие фазы: $Al_{2,667}O_4$ (cubic, SP Fd-3m, no. 227, $a=7,94800 \text{ \AA}$, 80–1385) и $MgAl_2O_4$ (cubic, SP Fd-3m, no. 227, $a=7,96121 \text{ \AA}$, 72–6955).

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала 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 была экспериментально показана возможность получения синтеза нанодисперсного оксида алюминия в системе, основанной на использовании импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа.

Список литературы

1. Зацепин Д.А. и др. // *Физика твердого тела*, 2004. – Т.46. – №11. – С.2064–2068.
2. Ishida Y. // *Nanostructured materials*, 1995. – Т.6. – №1–4. – С.115–124.
3. Ma B. et al. // *Ceramics International*, 2015. – Т.41. – №2. – С.3237–3244.

4. *Batra I.P. et al. // Journal of Physics C: Solid State Physics, 1982. – Т.15. – №26. – С.5399.*
5. *Xu Y.N., Ching W.Y. // Physical Review B., 1991. – Т.43. – №5. – С.4461.*
6. *Dreizin E.L. // Progress in Energy and Combustion Science, 2009. – Т.35. – №2. – С.141–167.*
7. *Gromov A. et al. // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2014. – Т.13. – №5.*
8. *Meda L. et al. // Materials Science and Engineering: C., 2007. – Т.27. – №5. – С.1393–1396.*
9. *Green J.A.S. Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability. – ASM International, 2007.*
10. *Sivkov A. et al. // Advanced Powder Technology, 2016. – Т.27. – №4. – С.1506–1513.*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. Черепанова, Е.В. Дьяконова

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

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

Применение кордиеритовой керамики очень обширно. Одним из интересных применений его являются керамические фильтры [1]. Одними из главных характеристик для данных изделий являются общая и проницаемая пористости. Однако с увеличением пористости соединений механические свойства падают. В связи с этим возникла проблема упрочнения пористой керамики. Поэтому целью данной работы является изучение влияния добавки нанопорошка алюминия и способа получения пористой кордиеритовой керамики на ее прочностные характеристики.

В качестве основного сырья были взяты глина с содержанием оксида алюминия 40,4% и оксида кремния 37,2% и магнезиальный силикат (оксида магния 39%). Массовое соотношение было рассчитано с учетом получения 100% фазы кордиерита. Были приготовлены 5 групп образцов. В первых двух группах проводили предварительный синтез кордиерита в шихтах с введением бокситов (I) или глинозема (II) (для баланса по алюминию) при температуре 1300 °С.

Полученный кордиерит измельчали до

фракций менее 500 мкм. Следующие две группы образцов готовили из минерального сырья без предварительного синтеза кордиерита (III, IV). Также в качестве образцов сравнения был взят тонкомолотый готовый кордиерит с фракцией менее 63 мкм (V).

В качестве порообразователя и выгорающей связки были взяты карбамид и парафин. Для упрочнения керамики был применен нанопорошок алюминия (НПА). Для того чтобы увидеть и проследить влияние нанопорошка алюминия на изменение свойств кордиеритовой керамики, его вводили в шихту в количестве 0,5, 1,0 и 1,5 мас. %.

Формовались образцы полусухим прессованием парафино-минерального гранулята в виде цилиндров. Обжиг проводился при температуре 1300 °С в течение двух часов при максимальной температуре.

Проницаемая пористость измерялась соотношением объема тела с объемом всасываемой жидкости. Полученные значения и зависимости прочности при сжатии и проницаемости представлены на рис. 1.

Таблица 1. Компонентный состав шихт пористой кордиеритовой керамики

№	Минеральная смесь	Глина, %	Магнезиальный силикат, %	Глинозем, %	Боксит, %
I	Синтезированный кордиерит из шихты с добавкой бокситов	57,3	26,7	–	16
II	Синтезированный кордиерит из шихты с добавкой глинозема	60	30	10	
III	Сырая смесь с бокситом	57,3	26,7	–	16
IV	Сырая смесь с глиноземом	60	30	10	

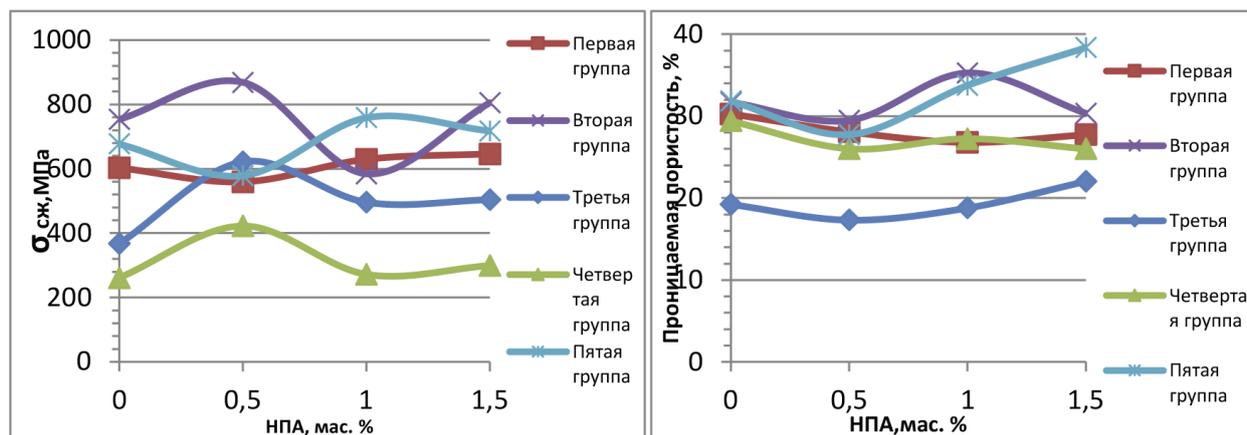


Рис. 1. Предел прочности при сжатии и проницаемая пористость для всех образцов

По полученным данным можно заметить, что наибольшей прочностью на сжатие обладают образцы второй группы – 880 МПа, а наименьшей – четвертая группа. Также образцы, полученные из ранее синтезированного кордиерита, имеют прочность выше до 2 раз, чем образцы, изготовленные из сырых смесей.

Список литературы

1. Kotek V. Cordierite materials for monolithic honeycombed catalyst carriers // Sklar. Keram., 1988. – Vol.38. – №10. – P.277–282.

Самой эффективной добавкой для повышения механических характеристик является введение 0,5% НПА. Однако можно заметить, что проницаемая пористость в данном случае значительно снижается (до 12%). Лучшей проницаемостью обладают образцы с добавкой 1 и 1,5% НПА.

ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИД ГАЛЛИЯ

Д.Н. Черепанова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, che.darya.n@ya.ru

Многие направления микроэлектроники основаны на уникальных свойствах нитрида галлия, в частности, с помощью светодиодов на его основе можно получить преобразование электрической энергии в световую с высоким КПД до 45% [1]. В то же время, получение нитрида галлия является сложной технической проблемой, поэтому необходим поиск наиболее простых и эффективных способов получения последнего.

Известен способ синтеза нитрида галлия сжиганием смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха [2]. Оксид галлия сначала механически смешивают с нанопорошком алюминия, после чего инициируют горение свободной сыпучей

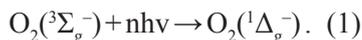
смеси порошков. Данная смесь сгорает в самоподдерживающемся режиме в воздухе с образованием целевого продукта – нитрида галлия. Затем проводят его выделение путем химической обработки в растворах серной или соляной кислот.

Преимуществами данного способа являются: проведение синтеза при атмосферном давлении, использование азота воздуха и осуществление синтеза за счет тепловой энергии химических реакций при горении смесей нанопорошка алюминия с оксидом галлия.

Недостатками способа являются: низкий выход нитрида галлия, использование пористых структур, которые служат балластом в производстве изделий.

Целью работы является поиск наиболее эффективного метода синтеза нитрида галлия.

Данный синтез GaN основан на явлении химического связывания азота воздуха с образованием стабильных кристаллических фаз нитридов. Процесс горения идет в две стадии [3], на первой (низкотемпературной) происходит выгорание абсорбированного водорода, температура процесса составляет от 800 до 1200 °С. На второй стадии (высокотемпературной) идет образование нитридов при 2000–2400 °С. На текущий момент механизм данного явления полностью не изучен, но имеются предположения о том, что во время образования нитридов протекает фотохимическая дезактивация кислорода, который переходит в синглетное состояние, являющееся неактивным, а реакционная активность азота при нагревании возрастает, и он взаимодействует с алюминием с образованием нитридов [3]:



Помимо образования нитрида галлия таким способом имеются сведения о получении нитридов ниобия [4], тантала [5], бора, кремния, алюминия [3], и других элементов.

Для приготовления смеси металлического галлия с нанопорошком алюминия, полученным в условиях электрического взрыва алюминиевого проводника в аргоне, смесь подогревали до 30–35 °С и перемешивали механически. В экспериментах использовали смесь со следующим массовым соотношением компонентов галлий - алюминий: 2:4, 3:3, 4:2, 5:1. Сжигание свободной смеси порошков проводили в боксе на стальной подложке в условиях свободного доступа воздуха. Процесс горения для образцов с массовым соотношением Ga–Al 2:4, 3:3 проходил в одну стадию, для образцов с массовым соотношением Ga–Al 4:2 – в две стадии, горение образца с массовым соотношением Ga–Al 5:1 протекало слабо, преимущественно точно. РФА продуктов сгорания изучаемых смесей показал, что в условиях горения в воздухе нитрид галлия не образуется, то есть эксперименты, представленные в [2] не удалось воспроизвести. Возможно, что нитрид галлия образуется в качестве промежуточного продукта при горении в воздухе, но при высокой температуре в волне горения он разлагается (нестабилен

термически).

Согласно термограмме при нагревании до 470 °С масса образца уменьшалась, при 500 °С наблюдалось увеличение веса с относительно высокой скоростью с последующим замедлением при 600 °С. После медленной стадии окисления (600 °С–735 °С) наблюдалась вторая стадия окисления до 950 °С с меньшей скоростью. Таким образом, процесс окисления (горения) смеси 2:2 проходил в 2 стадии, как и для нанопорошка алюминия без добавок. Особенностью процесса является десорбция при начальном нагревании (3,3781 wt. %).

Таким образом, воспроизвести синтез нитрида галлия согласно патенту [2] не представилось возможным. Процесс окисления смеси нанопорошка алюминия в смесях с оксидом галлия (III) проходил в 2 стадии аналогично окислению нанопорошка алюминия согласно РФА, но кристаллическая фаза нитрида галлия не стабилизировалась.

Благодаря набору различных физических и химических свойств, таких как электронно-дырочная проводимость, высокая теплопроводность, стойкость в агрессивных средах и многим другим нитрид галлия является перспективным соединением для создания материалов в таких областях, как оптоэлектроника, военная и космическая промышленность, а также в биомедицинских технологиях. На данный момент времени подавляющее большинство методов синтеза нитрида галлия основано на реакции взаимодействия аммиака с галлийсодержащим компонентом, но применение таких методов в широких масштабах может быть затруднено их большой энергоемкостью и длительностью процесса. Перспективным методом синтеза может являться высокотемпературное горение смеси порошкообразного оксида галлия с нанопорошком алюминия в атмосфере воздуха. Основными преимуществами данного метода являются низкие энергозатраты и короткое время синтеза, в то же время имеется сложность в получении чистого нитрида галлия без примесей, но исследования в получении чистого нитрида галлия проводятся непрерывно, так как галлий используется в синтезе нитрида галлия и в качестве носителя гамма – излучения в ядерных реакторах.

Список литературы

1. Туркин А.Н. Полупроводниковые светодиоды: история, факты, перспективы // Полупроводниковая светотехника, 2011.– Т.1.– №5.– С.28–33.
2. Пат. 2319667 РФ. МПК51 C01G 15/00. Способ получения ультрадисперсного порошка нитрида галлия / А.А. Громов. Заявлено 26.06.2006; Опубл. 20.03.2008, Бюл.– №8.– 4с.
3. Ильин А.П., Роот Л.О. Новый механизм вы-
- сокотемпературного химического связывания азота воздуха // Фундаментальные исследования, 2013.– №6–6.– С.1377–1381.
4. Nobuzo Terao. Structure des Nitrures de Niobium // Japanese Journal of Applied Physics, 1965.– Vol.4.– №5.– P.353–367.
5. Nobuzo Terao. Structure des Oxydes de Tantale // Japanese Journal of Applied Physics, 1967.– Vol.6.– №1.– P.21–34.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ ПРОМЫСЛОВОЙ НЕФТИ

А.А. Чернышов

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chernyshov.aleksandr.93@mail.ru

Из нефтяных скважин Катильгинского месторождения извлекается сложная нефтяная смесь. В сыром виде транспортировка нефти по магистральным трубопроводам экономически не целесообразна, поэтому после скважин нефть по трубопроводу направляется на установку подготовки нефти (УПН).

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 исследование влияния технологических параметров на качество подготовки нефти и построение модели процесса разделения многокомпонентной смеси в трехфазном сепараторе (ТФС).

В данной работе используется математическая модель на основе уравнения Стокса [1].

$$\omega_{ос} = \frac{g \cdot d_{КАП}^2 \cdot (\rho_{В} - \rho_{Н})}{18 \cdot \mu_{Н}},$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; $d_{КАП}^2$ – диаметр капли воды, м; $\rho_{В}$, $\rho_{Н}$ – плотность воды и нефти, кг/м³; $\mu_{Н}$ – вязкость нефти, Па·с.

Максимальный размер капель определялся по методике Тронова В.П. [2]:

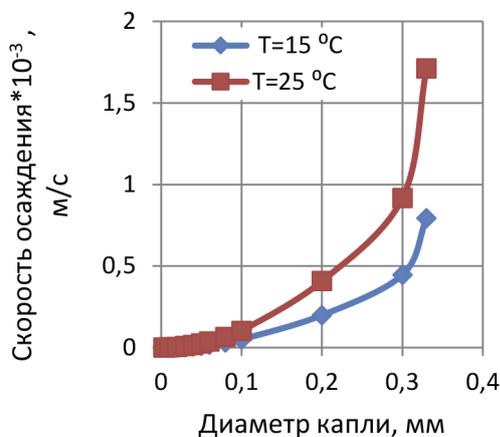


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от диаметра капель при различной температуре среды

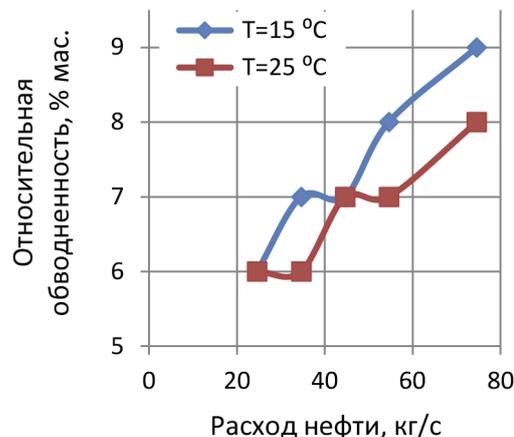


Рис. 2. Зависимость остаточной обводненности от расхода водонефтяной эмульсии и температуры

$$d_{\max} = 43,3 \frac{\sigma^{1,5} + 0,7 \cdot \mu_B \cdot u^{0,7} \cdot \sigma^{0,8}}{u^{2,4} \cdot \text{Re}^{0,1} \cdot \mu_B \eta_{\text{CM}}^{0,1} \cdot \rho_H \cdot \mu_H^{0,5}}$$

где d_{\max} – максимальный диаметр капли, м; σ – поверхностное натяжение нефти, Н/м; μ_B – вязкость воды, Па·с; ν – кинематическая вязкость эмульсии, м²/с; u – линейная скорость потока, м/с.

Основным показателем качества нефти является обводненность нефти на выходе из сепаратора:

$$\frac{18 \cdot \omega_{\text{OC}} \cdot \mu_H \cdot (1-B)^2}{d_{\max}^2 \cdot (\rho_H - \rho_B) \cdot g \cdot (1-B)^2 - (1-B/B_0)^2} = (1-B)^{4,7},$$

где ω_{OC} – скорость осаждения капель, м/с; B, B_0

Список литературы

1. Лутюшкин Г.С., Дунюшкин И.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах. – М.: Альянс, 2014. – 132с.
2. Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А. и

– обводненность нефти на выходе и на входе, %.

Результаты проведенных расчетов при температуре 15 °С и 25 °С представлены на рис. 1–2.

При увеличении расхода нефти на входе в ТФС возрастает обводненность до 9 % мас., но с повышением температуры в аппарате, обводненность эмульсии снижается. Повышение нагрузки более чем регламентировано производителем, может повлиять на сбой технологического процесса. Чтобы избежать данной проблемы, нужно определить количество параллельно работающих аппаратов.

При использовании математической модели процесса первичной подготовки нефти повышается возможность увеличения эффективности работы действующей УПН.

др. Моделирование процессов разрушения водонефтяных эмульсий для крупнотоннажных технологий подготовки нефти // Фундаментальные исследования, 2013. – №8–3. – С.626–629.

АДСОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ФОСФАТАХ КАЛЬЦИЯ

Е.С. Чиканова, К.К. Головченко

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

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55А, Chikanova_es@mail.ru

Введение. Характерным новообразованием, возникающим на зубах 80% людей, являются зубные камни. К настоящему времени известно, что в их состав входят фосфаты кальция различной стехиометрии, чаще гидроксиапатит (ГА) и брушит. Невыясненными остаются вопросы взаимодействия органической и минеральной составляющей приводящее к образованию дендритов.

Цель работы – изучение адсорбции аминокислот (АК) различных групп на брушите и гидроксиапатите.

Экспериментальная часть. Для проведения эксперимента навеску твердой фазы ($m=0,5$ г) помещали в колбу и заливали раствором АК ($V=25$ мл), САК=2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 мМ (диапазон концентраций, характерный для слюны человека [1]), рН=6m5, $T=298$ К. Проводили 30 минутное встряхивание, после чего оставляли на 48 час. По истечении заданного времени определяли остаточное содержание

АК в фильтрате (спектрофотометрия, КФК-2), рН раствора после сорбции, массу осадков. Для описания изотерм адсорбции проведена обработка экспериментальных данных с позиции теории Ленгмюра и Фрейндлиха [2]. Твёрдую фазу анализировали физико-химическими методами: ИК-Фурье спектроскопия (ФСМ-2202), РФА (D8 Advance, Bruker), определение удельной площади поверхности (БЭТ, Сорбтометр, ООО Катакон), оптическая микроскопия (ХСП-104).

Результаты и их обсуждение. Данные, представленные в табл. 1 показывают, что выбранные фосфаты кальция отличаются дисперсностью, удельной поверхностью и зарядом частиц в водном растворе.

Таблица 1. Характеристика сорбентов

Показатель	Брушит	ГА
$S_{\text{уд}}$, м ² /г	12	93
d , мкм	~50	~13
Заряд частиц	+	±

Таблица 2. Параметры адсорбции АК на фосфатах кальция при pH=6,5

АК	Брушит		ГА	
	Ур. Ленгмюра	ΔG , Дж/моль	Ур. Ленгмюра	ΔG , Дж/моль
Gly	$\Gamma = 0,597 \cdot \frac{49,95 \cdot C}{1 + 49,95 \cdot C}$	-9689,8	$\Gamma = 0,668 \cdot \frac{41,23 \cdot C}{1 + 41,23 \cdot C}$	-9214,5
Glu	$\Gamma = 0,371 \cdot \frac{18,01 \cdot C}{1 + 18,01 \cdot C}$	-7162,5	$\Gamma = 0,357 \cdot \frac{37,98 \cdot C}{1 + 37,98 \cdot C}$	-9011,1
Asp	$\Gamma = 0,291 \cdot \frac{8,06 \cdot C}{1 + 8,06 \cdot C}$	-5170,8	$\Gamma = 0,188 \cdot \frac{8,79 \cdot C}{1 + 8,79 \cdot C}$	-5383,9
Ser	$\Gamma = 0,197 \cdot \frac{6,55 \cdot C}{1 + 6,55 \cdot C}$	-4654,6	$\Gamma = 0,378 \cdot \frac{11,59 \cdot C}{1 + 11,59 \cdot C}$	-6071,5
Ala	$\Gamma = 0,226 \cdot \frac{17,25 \cdot C}{1 + 17,25 \cdot C}$	-7055,7	$\Gamma = 0,221 \cdot \frac{21,05 \cdot C}{1 + 21,05 \cdot C}$	-7544,2

В ходе исследования установлено, что с достаточной степенью достоверности ($P=0,95$) изотермы адсорбции АК описываются моделью Ленгмюра. Рассчитанные уравнения приведены в табл. 2. По величине предельной адсорбции аминокислоты можно расположить в ряд: для брушита – Gly>Glu>Asp>Ala>Ser; для ГА – Gly>Ser>Glu>Ala>Asp. Получено, что глицин и серин лучше адсорбируются на поверхности ГА, в то время как глутаминовая и аспарагиновая кислота на брушите, для аланина величина предельной адсорбции не зависит от типа сорбента.

Рассчитанные величины энергии Гиббса указывают на механизм физической адсорбции за счёт сил электростатического взаимодействия положительно и отрицательно заряженных центров, а также за счёт образования водородных связей. Дополнительная стабилизация образующихся поверхностных соединений может быть

обусловлена способностью аминокислот образовывать полидентатные хелатные комплексы с ионами кальция [3].

При изучении влияния pH на величину адсорбции установлено, что для глицина, аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот максимальная адсорбция на брушите происходит при $pH=7,50 \pm 0,05$.

Факт адсорбции подтверждаются данными ИК-Фурье спектроскопии и анализа удельной площади поверхности (БЭТ): для брушита значение $S_{уд}$ упало на 75% и составило 3 м²/г (не зависимо от природы аминокислоты), для гидроксиапатита – Gly 52 м²/г (↓44%), Ser и Glu 60 м²/г (↓35%), Ala и Asp 72 м²/г (↓22%). РФА показывает, что образование новых фаз в данных условиях не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект мол_а №16-33-00864.

Список литературы

1. Солоненко А.П., Бельская Л.В., Голованова О.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2010. – Т.18. – №1. – С.71–78.
2. Фролов Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.* – М.: Химия, 1988. – 464с.
3. Курочкин В.Ю. *Дисс. ... канд. хим. наук.* – Иваново: ИГХТУ, 2011. – 121с.

СИНТЕЗ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

А.К. Чубенко, Е.Ю. Белецкая, Т.А. Баранова, Ю.Н. Долгова
Научный руководитель – д.х.н. А.И. Мамаев

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ch@qwertynet.ru*

На сегодняшний день остаётся актуальным вопрос синтеза композиционных металлокерамических покрытий на поверхности алюминия. Такой тип покрытий может выступать в качестве защитного, функционального или декоративного. При этом часто к покрытиям предъявляется требование устойчивости к внешним термическим воздействиям, которое выражается в отсутствии отслаивания покрытия после термической нагрузки.

В этой связи относительно новый класс покрытий – неметаллические неорганические наноструктурные (ННН) покрытия представляют значительный интерес [1]. Данные покрытия могут быть сформированы в условиях локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз металл – раствор электролита, при этом процесс обычно сопровождается коллективными микроплазменными разрядами [2], которые возможно наблюдать визуально.

Использование полученных данным методом материалов представляется чрезвычайно перспективным для общего машиностроения, электроники и различных изделий двойного назначения ввиду возможности синтеза покрытий с высокими коэффициентами поглощения для различных диапазонов электромагнитного излучения.

Кроме того, в аспекте создания термостойких покрытий метод ступенчатого микроплазменного текстурирования [3] является одним из самых оптимальных путей достижения положительного результата, поскольку позволяет выполнять процедуру текстурирования поверхности и нанесения слоя покрытия на одном оборудовании. Формирование покрытий с текстурированной границей раздела является одним из наиболее перспективных способов создания материалов с высокой стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям [3].

Возможность введения в состав формируемых слоев широкого круга элементов позволя-

ет синтезировать покрытия на базе смешанных анодных оксидов с соответствующими функциональными свойствами. Так в случае введения железа покрытия приобретают магнитоактивные свойства, возможно формирование оптически селективных коричневых, синих серых, розовых и черных покрытий с ценными декоративными свойствами. Нанесение покрытия на предварительно текстурированную поверхность также является способом увеличения их поглощающей способности.

Рассмотрим формирование ННН-железосодержащего термостойкого покрытия на поверхности сплава алюминия Д16Т.

Образцы в форме пластин были отполированы до 10 класса шероховатости, очищены от органических загрязнений и тщательно промыты дистиллированной водой, затем этанолом и снова дистиллированной водой.

Процесс микроплазменной обработки, включающей 2 этапа микроплазменного текстурирования, был реализован в боратно-фосфатном электролите, дополнительно содержащем 3 г/л $K_3(Fe(CN)_6)$. Образцы служили анодом, в качестве катода выступали пластины нержавеющей стали. В процессе обработки было налажено непрерывное охлаждение электрохимической ячейки. После двухстадийного микроплазменного текстурирования была достигнута текстура поверхности, характеризующаяся параметром $Ra=0,77$ мкм. Каждый этап микроплазменной обработки производился при поляризующем напряжении 310 В, длительность воздействия составляла 20 минут.

После финального нанесения покрытия, содержащего до 10 ат. % железа, среднее для 10 образцов значение коэффициента поглощения электромагнитного излучения в диапазоне длин волн 7–14 мкм составило $0,91 \pm 0,05$. Полученные покрытия также характеризовались высокой твердостью, хорошей адгезией и способностью выдерживать термический удар без отслоения.

Список литературы

1. Емельянова Е.Ю., Дорофеева Т.И., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Будницкая Ю.Ю. // *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2–11.– Т.54.– №10(2).– С.131–137.
2. Mamaev A.I., Mamaeva V.A., Beletskaya E.Yu., Chubenko A.K., Konstantinova T.A. // *Russian physics journal*, 2013.– Vol.56.– Is.8.– P.959–969.
3. Konstantinova T.A., Mamaev A.I., Chubenko A.K., Mamaeva V.A., Beletskaya E.Yu. // *Procedia chemistry*, 2015.– Vol.15: 16th International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century».– P.174–179.– DOI:10.1016/j.proche.2015.10.028.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ МАРОК RA20-RA60 ВОЗДУХОМ

М.А. Шалабаева

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.А. Антипина

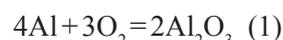
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, madina_2095@mail.ru

Алюминиевая пудра, выпускается в большом объеме и применяется в химической, лакокрасочной и строительной промышленности. Строительная промышленность является основным потребителем алюминиевой пудры, которая используется в качестве газообразователя для получения ячеистых бетонов [1].

Анализ литературных источников показал, что алюминиевая пудра не рассматривается с точки зрения исследований ее активности при взаимодействии с воздухом [2].

Целью данной работы являлось исследование активности гидрофильных алюминиевых пудр марок RA20, RA30, RA40, RA50 и RA60 при взаимодействии с воздухом.

Для определения активности алюминиевых пудр марок RA при неизотермическом окислении воздухом по реакции (1) использовалась методика определения параметров активности нанопорошков [3] при определении температуры начала окисления, степени превращения алюминия (степень окисленности) и теплового эффекта реакции окисления.



Параметры активности пудр определялись с помощью термоанализатора STA-409 (NETZSCH, Германия), путем нагревания до температуры 1500 °С на воздухе, скорость линейного нагрева составляла 15 К/мин. Резуль-

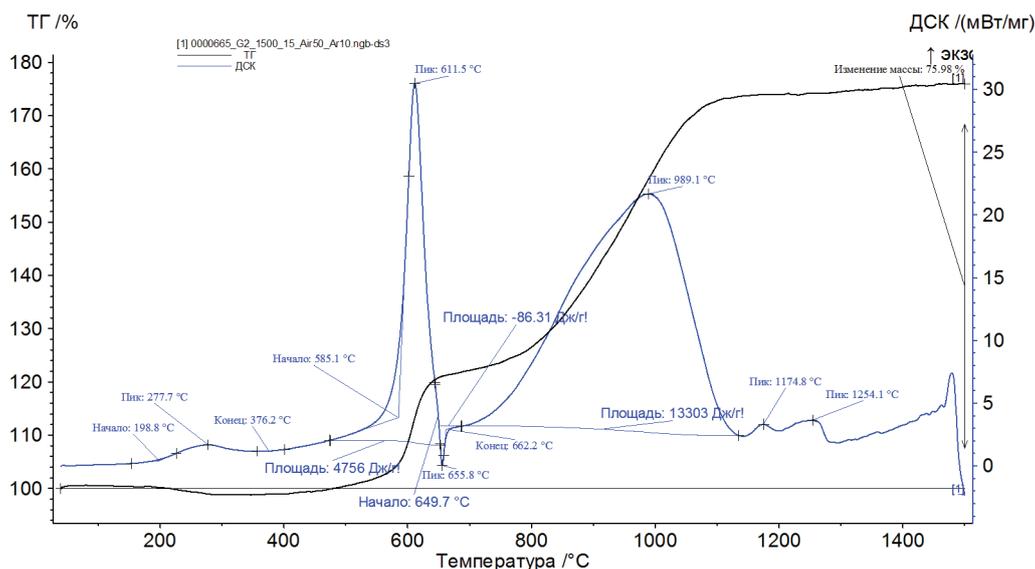


Рис. 1. ДТА и ТГ кривые алюминиевой пудры RA20

таты исследовании приведены на рисунке 1 для алюминиевой пудры марки RA, кривые ДСК и ТГ марок RA20–RA60 практически идентичны кривым марки RA20.

При обработке кривых ДСК и ТГ определялись увеличение массы исследуемых образцов и температуры начала окисления ($T_{\text{ок}}$). На кривой ДСК различимы экзоэффекты при $T_{\text{ок}} = 585, 770, 1100$ и 1200°C , характеризующие четыре стадии окисления алюминия воздухом, экзоэффект при 1500°C обусловлен фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, на кривой ДТА наблюдается эндоэффект при температуре 660°C , обусловленный плавлением алюминия (рис. 1).

Содержание вещества покрытия частиц Al в пудрах рассчитывалось по ТГ зависимостям, полученным при линейном нагревании образцов в воздухе. Потери массы вещества до 1,5 мас. % наблюдается при температуре до 350°C

для всех исследуемых марок. Максимум потери массы (десорбция и медленное окисление) происходят началу интенсивного окисления алюминиевых пудр при нагревании. Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы до 20% для RA20 и до 12% для RA60 в интервале температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ и выделения теплоты, носящее взрывоподобный характер (рисунок 1). Как показывают литературные источники, аналогичные процессы окисления протекают в нанопорошках алюминия.

Таким образом, пудры RA по параметрам активности при неизотермическом окислении воздухом проявляют высокую активность. Высокая активность пудр марок RA видимо, обусловлена наличием активных атомов на гранях пластинчатых частиц алюминия гидрофильной пудры.

Список литературы

1. Семериков И.С., Вишневский А.А., Запольская А.А. Сравнительная оценка новых газообразователей для производства автоклавного газобетона // Журнал Строительные материалы, 2010. – №1. – С.47–49.
2. Антипина С. А. и др. // Журнал физической химии, 2017. – Т.91. – №1. – С.58–64.
3. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Я.Г. Об активности порошков алюминия. // Физика горения и взрыва, 2001. – Т.37. – №4.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Fe-O

И.И. Шаненков, Е.С. Хаскова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Ивашутенко

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

Введение

Оксиды железа известны многие столетия. Тем не менее, на сегодняшний день их использование все также актуально, в частности, благодаря их уникальным электромагнитным свойствам. Наибольшее распространение получила фаза магнетита Fe_3O_4 , которая используется в медицинских целях и в радиопоглощающих покрытиях, работающих в диапазоне менее 20 ГГц. Однако, в последнее время наблюдается повышенный научный интерес к другой модификации оксида железа – фазе $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая согласно имеющимся данным может эффективно поглощать электромагнитное излучение в диапазоне свыше 100 ГГц [1]. Главным препят-

ствием обширному исследованию свойств данной фазы является то, что она термодинамически нестабильна и может существовать только в наноразмерном состоянии. Следовательно, ее можно синтезировать лишь несколькими методами, среди которых наиболее популярным является золь-гель метод [2].

Ранее было показано, что методом прямого плазмодинамического синтеза можно получить ϵ -фазу оксида железа, причем с содержанием до 50% [3]. Этот метод отличается быстродействием, простотой и возможностью масштабирования количества получаемого продукта. В данной работе исследовалось влияние концентрации кислорода на фазовый состав получаемых порошков.

Экспериментальная часть

Принцип работы системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя был подробно рассмотрен ранее [3]. Основная идея заключается во взаимодействии железосодержащей плазмы со средой заполненной смесью, содержащей кислород и аргон в различном соотношении. Кислород является вторым необходимым прекурсором плазмохимической реакции. Аргон используется с целью предотвращения образования примесных фаз. В ходе проведения серии экспериментов основные параметры системы оставались неизменными (зарядное напряжение $U_{\text{зар}} = 3,0$ кВ, $C_{\text{зар}} = 14,4$ мФ), менялось только соотношения $O_2 : Ag$ (10:90; 50:50 и 100:0). Давление смеси всегда было одинаковым и равным атмосферному. В результате проведения данных экспериментов были получены порошкообразные образцы, которые без предварительной обработки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Оценка количественно-фазового состава проводилась с помощью полученных рентгеновских дифрактограмм в программной среде «PowderCell 2.4» с использованием базы данных PDF 2+.

Установлено, что концентрация кислорода сильно влияет на фазовый состав получаемых продуктов. Так, с увеличением концентрации кислорода содержание эpsilon фазы увеличивается с 22,0 % масс. ($O_2 : Ag - 10 : 90$) до 50 % масс ($O_2 : Ag - 100 : 0$). По всей видимости, такая зави-

симость можно быть объяснена особенностями развития плазмы в пространстве, заполненном газовой средой. В эксперименте, где в газовой смеси преобладает аргон, скорость плазменного потока снижается из-за большего сопротивления среды, что приводит к уменьшению скорости распыления и уменьшению вероятности образования эpsilon фазы. В случае 100%-ной концентрации кислорода, скорость потока плазмы выше. Это влияет на скорость распыления и формирование наночастиц размерами менее 100 нм. Таким образом, преобладающей фазой в продукте становится $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Стоит также отметить, что средние размеры эpsilon фазы возрастают с увеличением концентрации кислорода. Тем не менее, они не превышают уровень ~ 50 нм для каждого из образцов.

Заключение

В этой работе показан уникальный метод плазмодинамического синтеза оксидов железа. Особенностью данного метода является быстротечность протекающей реакции (менее 1 мс) и достаточно высокий выход необходимой уникальной фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В работе рассмотрено влияние концентрации кислорода в рабочей камере-реакторе на фазовый состав получаемых порошкообразных продуктов. Установлено, что повышение концентрации кислорода приводит к увеличению выхода эpsilon фазы оксида железа вплоть до 50 % масс.

Список литературы

1. Sakurai S., Shimoyama J., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *Chemistry Physics Letters*, 2008.– Vol.458(4–6).– P.333–336.
2. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. // *Chemistry of Materials*, 2010.– Vol.22.– P.6483–6505.
3. Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A., Shanenkov I. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016.– Vol.405.– P.158–168.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАСТИН ИЗ Mo-Cu

Ю.Л. Шаненкова, Ю.Н. Половинкина

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Ивашутенко

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

Одна из самых распространенных проблем для терморегулирования в электрических системах становится увеличивающаяся плотность энер-

гии в малых электронных приборах. Ведь недостаточное охлаждение негативно сказывается на надежности и эффективности полупроводнико-

вых компонентов. Различного рода пластины и подложки, выполненные из меди и молибдена, могут выполнять функции радиаторов и обеспечивать эффективное терморегулирование в электронных элементах. В данной работе рассматривается подбор наиболее оптимальных параметров спекания меди и молибдена для дальнейшего их использования в электронных приборах.

Методом искрового плазменного спекания были получены несколько образцов. Главный изменяющийся параметр – температура спекания, диапазон – от 1000 °С до 1100 °С, с шагом 20 °С. Другие же параметры оставались неизменными: давление $P=60$ МПа, время выдержки $t=10$ минут, рабочая среда – вакуум, пресс-форма выполнена из графита. Медь и молибден засыпались в пресс-формы в соотношении 30:70 соответственно. Стоит отметить, что использовался нанопорошок меди, который, в свою очередь, был получен при помощи коаксиального магнитоплазменного ускорителя [1].

Далее был проведен рентгеноструктурный анализ полученных образцов при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S. По результатам исследования стоит отметить, что основными фазами в полученных продуктах являются молибден с кубической сингонией (карточка №42-1120) и медь (карточка №85-1326) с такой же сингонией. Медь и молибден имеют пространственные группы $Fm-3m$ (№225) и $Im3m$ (№229) соответственно.

При помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 была исследована микроструктура имеющихся образцов.

Список литературы

1. Половинкина Ю.Н., Шаненкова Ю.Л., Сайгаиш А.С. // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск,*

Наиболее оптимальная температура спекания – 1060 °С. Для образца, спеченного при данной температуре, характерно минимальное количество межзеренных пространств – отсюда высокая плотность материала. Также микрочастицы имеют минимальный размер, что обеспечивает более плотное прилегание частичек друг к другу. Плотность образцов, спеченных при температурах свыше 1060 °С, уменьшаются ввиду того, что медь начинает вытекать из-за слишком высокой температуры, что сопровождается образованием пор. По литературным данным, температура плавления меди составляет 1085 °С.

Затем была определена величина твердости по Виккерсу для полученных образцов. По полученным результатам стоит отметить, что при увеличении температуры спекания твердость образцов увеличивается. Это объясняется тем, что повышенная температура спекания способствует более быстрому уплотнению материала. Высокая плотность образцов является причиной высокой твердости [2].

В ходе проведенных работ методом плазменного искрового спекания были получены объемные образцы, выполненные из меди и молибдена, что подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. Также была исследована их микроструктура при помощи сканирующей электронной микроскопии, по которой можно сказать, что наиболее оптимальная температура спекания – 1060 °С. Максимальная величина твердости по Виккерсу равна 385 HV, что значительно больше твердости чистого молибдена, равной 147 HV.

26–29 апреля 2016 г.: в 7 т. 2016.– Т.1.– С.229–231.

2. Wang D. et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014.– Т.42.– С.240–245.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

В.В. Ширей-Седлецкая, Р.В. Ширей-Седлецкий
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

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

Зола-унос и золошлаковые смеси отвалов тепловых электроцентралей могут применяться при изготовлении различных строительных материалов: цементов, силикатного и глиняного кирпича, бетонных камней, пористых заполнителей для бетонов, асфальтобетона и другие. В России действуют стандарты, определяющие требования к золе-унос, шлаку и золошлаковой смеси теплоэнергетики для использования в различных секторах экономики [1]. Пригодность золы и шлака в качестве основного сырья при производстве строительных материалов и в бетонах различного назначения в качестве наполнителя или взамен части вяжущего материала определяется, прежде всего, отсутствием или ограниченным содержанием в них вредных компонентов, ухудшающих физико-механические характеристики строительных материалов и бетонов, снижающих технологические процессы производства и ограничивающих область применения [2].

Использование их в промышленности – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы тепловых электроцентралей. Для определения направления использования золошлаковых материалов необходимо исследовать следующие качественные показатели: гранулометрический состав, удельная поверхность, насыпная плотность, содержание оксидов кальция, магния, алюминия, кремния и железа [3].

Оптимальное содержание золы в тяжелых, легких, ячеистых бетонах и строительных растворах устанавливают в результате подбора составов на конкретных материалах при условии обеспечения требуемых показателей качества бетона и раствора в изделиях, конструкциях и коррозионной стойкости арматуры [4].

При проведении экспериментов в качестве объекта исследований был использован золошлаковый материал Северской теплоэлектроцентрали. Определен гранулометрический

состав золошлакового материала. Результаты, которого представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, фракция $(-0,25+0,1)$ мм преобладает, ее содержание составило 35,47%. На основании [3] определено содержание свободного оксида кальция в исследуемом материале. Результаты представлены в таблице 1.

В ходе экспериментов было выявлено, что наибольшее содержание свободного оксида кальция 4,18% содержится во фракции $(-2+1)$ мм. Наименьшее содержание свободного оксида кальция 2,52% – $(-0,315+0,25)$ мм.

Далее было определено содержание оксида железа (III) комплексонометрическим методом [5]. Содержание оксида железа в исследуемом материале составило 0,89%. Таким образом, можно констатировать, что золошлаковые материалы являются весьма перспективной сферой для инноваций и инвестиций, имеющих многоцелевую направленность, и их переработка позволяет оказать существенное влияние на эколого-социально-экономическое развитие.

Таблица 1. Содержание свободного оксида кальция в различных фракциях

Размер фракции, мм	Содержание фракции в объекте, %	Содержание свободного оксида кальция, %
+2	1,17	2,804
-2+1	15	4,18
-1+0,5	11,5	3,785
-0,5+0,315	7,6	3,08
-0,315+0,25	5,07	2,52
-0,25+0,1	35,47	3,01
-0,1+0,08	5,27	3,64
-0,08+0,063	6,15	3,625
-0,063+0,04	7,35	3,92
-0,04+0	5,39	3,045

Список литературы

1. ГОСТ 34-70-542-2001. Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики. Введ. 01.07.2001.– М.: АООТ «ВТИ», 2001
2. ГОСТ 10178-85. Цемент и шлакопортландцемент. Технические условия. Введ. 01.01.1987.– М.: Портланд Изд-во стандартов, 1985.
3. ГОСТ 25818-91. Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Введ. 01.07.1991.– М.: Изд-во стандартов, 2003.
4. ГОСТ 25485-89. Бетоны ячеистые. Введ. 01.01.1990.– М.: ИПК Изд-во стандартов, 1993.
5. ГОСТ 10538-87. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы. Введ. 01.01.1988.– М.: ИПК Изд-во стандартов, 1988.

СРЕДСТВА ЗАЩИТЫ ВЫПАРНОГО АППАРАТА

Р.В. Школкин

Научный руководитель – к.т.н. В.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, roman92165@yandex.ru

В настоящее время очень стремительно развивается химическая промышленность. Высокие требования предъявляются к технологическому оборудованию, в области промышленной безопасности. При внедрении новых технологий, зачастую применение находят процессы, протекающие под высоким давлением, которое является неотъемлемым фактором многих химических реакций. Поэтому технологическое оборудование химических производств проектируют на высокие рабочие параметры технологической среды: давление, температуру и агрессивные среды.

При проектировании нередко стоит задача защитить аппарат от разрушения, путем создания условий для своевременного стравливания избыточного давления. Для этой цели используют предохранительные клапаны различных видов [2].

Современные требования промышленной безопасности рассредоточены по большому количеству различных документов. Это значительно

усложняет принятие решения при проектировании аппаратов, что, отрицательно влияет на уровень безопасности разрабатываемого оборудования.

Внедрение новых технологий, требуют точных методов расчета с использованием современных программ. В данной работе проведен расчет предохранительного устройства в программе «Wolfram Mathematica 10.4» в соответствии с нормативными документами. На сегодняшний день «Wolfram Mathematica 10.4» – это непрерывно развивающаяся система, являющаяся одной из самых мощных вычислительных систем в мире [3].

Был выбран предохранительный пружинный полноподъемный фланцевый клапан типа СППК4-16 [1].

В результате данной работы выяснили, что расчет в программе «Wolfram Mathematica 10.4» защиты выпарного аппарата с подбором предохранительного устройства очень удобен и перспективен.

Список литературы

1. ГОСТ 12.2.085-2002. Клапаны предохранительные.
2. ГОСТ Р 51564-2000. Аппараты и установки сушильные и выпарные.
3. Русскоязычная поддержка Wolfram Mathematica. Режим доступа: <http://wolframmathematica.ru> (дата обращения: 10.12.16).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

Л.Ю. Штирц, Д.А. Мещерских

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, lyudmila.shtirc@mail.ru

Вопрос о поиске альтернативных сырьевых материалов для стекольного производства на сегодняшний день остается открытым. Использование аморфного кремнезема, полученного в результате выщелачивания серпентинита, для производства пеностекла откроет новые возможности для уменьшения запасов отходов и для развития отрасли в целом.

Внедрение побочных отходов в производство позволит снизить себестоимость материала, а это в свою очередь благоприятно скажется на широком применении материала в различных областях промышленности.

Целью работы является изучение возможности использования отходов после выщелачивания серпентинита для производства пеностекла.

Химический состав отхода изучали методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой. Усредненные результаты анализа представлены в таблице 1.

Фазовый состав определяли методом РФА на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$,

интервал съёмки – $3,00\text{--}90,00^\circ$, шаг сканирования – $0,02^\circ$) «Rigaku – Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung).

Фазовый состав исследуемого микрокремнезема представлен на рис. 1.

Фазовый состав, мас. %: стеклофаза 92–98, энстатит $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 2–5, антигорит $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ 1–3, кварц 1–3.

Согласно Б.К. Демидовича [2] оптимальные составы стекол расположены в областях, % по массе: 60–72,5 SiO_2 , 2,5–15 Al_2O_3 , 0–2,5 Fe_2O_3 , 4,5–6 CaO , 1,5–3,5 MgO , 12,5–15 Na_2O . Исходя из этих данных, для дальнейшего изучения были выбраны 2 состава. Количественные значения представлены в таблице 2.

Результаты анализов позволяют сделать

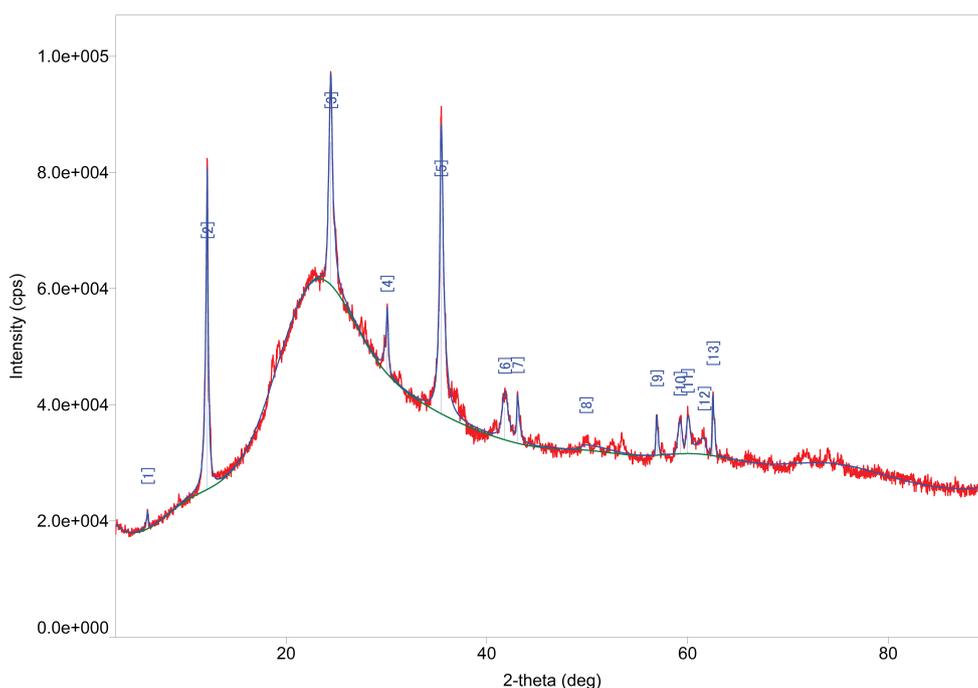


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного кремнезема

Таблица 1. Химический состав аморфного кремнезема, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
67,891	0,975	1,435	12,271	0,703	15,399

Таблица 2. Заданный состав стекла, масс. %

Состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
№1	62	2,5	4,5	1,5	12,5	2,5
№2	60	5	5,5	3,5	15	11

вывод о возможности использования отходов производства выщелачивания серпентинита для производства пеностекла.

Таким образом, следующим этапом работы будет выбор газообразователя и оптимальной

технологии синтеза пеностекла.

Работа выполняется при содействии Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Список литературы

1. Гуляян Ю.А. *Технология стекла и стеклоизделий: учеб. для студентов учеб. заведений сред. проф. образования.* – Владимир: Транзит-Икс, 2003. – 480с.
2. Демидович Б.К. *Пеностекло.* – Минск: Наука и техника, 1975. – 247с.
3. Л.В. Иванова, В.Л. Мамошин. *Расчеты по технологии стекла.* – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. – 36с.

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

НОВАЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

А.В. Артемьев¹, Н.К. Гусарова², Б.А. Трофимов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаурентьева 3, chemisufarm@yandex.ru²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Синтез фосфорорганических соединений непосредственно из элементарного фосфора рассматривается сейчас как один из наиболее эффективных и экологически приемлемых методов формирования Р–С связи. Последние годы в этом направлении активно развиваются оригинальные прямые реакции элементарного (как белого, так и красного) фосфора или генерируемого из него фосфина (PH₃) с различными электрофилами (арил- и гетарилалкены, ацетилены, органилгалогениды) в суперосновных средах типа «гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель (ДМСО, ГМФТА)» или в условиях межфазного катализа [1, 2]. Использование данной методологии позволило

разработать удобные подходы к синтезу ранее неизвестных или труднодоступных фосфинов, фосфиноксидов, фосфинсульфидов, фосфинеленидов и фосфиновых кислот.

В докладе представлены последние достижения в фосфорорганической химии на основе элементарного фосфора, а также примеры дальнейшего синтетического использования получаемых соединений. Обсуждаются:

- прямое фосфорилирование системой P_n/KOH/ДМСО(H₂O) ряда доступных электрофилов: ацетилен, 2-бромпиридин, винилтриметилсилан, замещенные к ароматическом кольце стиролы, α-метилстирол [3], димер α-метилстирола, 1,4-дифенилбу-

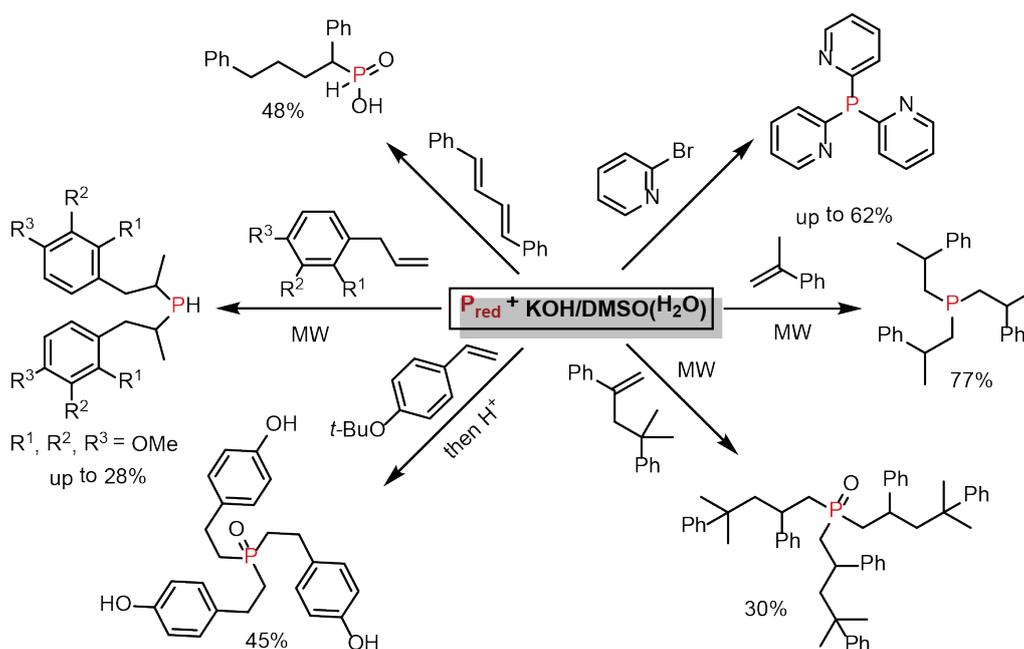


Схема 1.

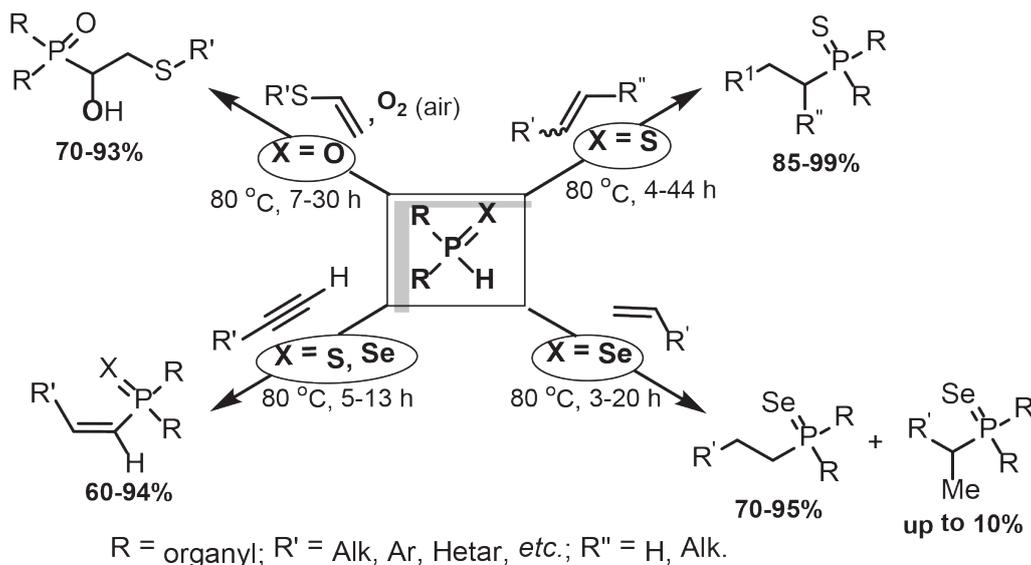


Схема 2.

тадиен-1,3, 4-трет-бутоксистирил, аллилметоксибензола природного происхождения (Схема 1).

- присоединение вторичных фосфинсульфидов [4] и -селенидов [5] к алкенам [4, 5] и алкинам в отсутствие каких-либо катализаторов, инициаторов и растворителей (схема 2). Эти реакции протекают с высокой степенью региоселективности в сравнительно мягких условиях (80 °С, 3–44 ч), приводя к моноаддуктам анти-Марковниковского

типа с выходом 60–99%. Присоединение к алкинам реализуется регио- и стереоселективно с образованием Z-алкенов. Присоединение вторичных фосфиноксидов к винилсульфидам в аэробных условиях неожиданно дает 1-гидрокси-2-(органосульфанил)этилфосфиноксиды (выход 70–93%) [7].

- координационное разнообразие трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов в комплексах Cu(I) [8].

Список литературы

1. Trofimov B.A., Gusarova N.K. // *Mendeleev Comm.*, 2009.– Vol.19.– P.295.
2. Gusarova N.K., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. // *Pure Appl. Chem.*, 2012.– Vol.84.– P.439.
3. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., ... Trofimov B.A. // *Tetrahedron*, 2016.– Vol.72.– P.443.
4. Malysheva S.F., Gusarova N.K., Artem'ev A.V., ... , Trofimov B.A. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2014.– P.2516.
5. Malysheva S.F., Gusarova N.K., Artem'ev A.V., ..., Trofimov B.A. // *Synthesis*, 2014.– Vol.46.– P.2656.
6. Artem'ev A.V., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Shagun V.A., Albanov A.I., Trofimov B.A. // *Synthesis*, 2015.– Vol.47.– P.263.
7. Malysheva S.F., Artem'ev A.V., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., ..., Trofimov B.A. // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.11.– P.1985.
8. Artem'ev A.V., Doronina E.P., ..., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *New J. Chem.*, 2016.– Vol.40.– P.10028.

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИГАНД-РЕЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И КОНСТРУИРОВАНИЯ ЛЕКАРСТВ

А.И. Хлебников

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

Рассматриваются современные подходы к моделированию взаимодействия между молекулами биологически активных веществ и биомолекулами (рецепторами), а также методы построения соотношений «структура – биологическая активность». Анализируются источники информации о пространственном строении рецепторов и ферментов, возможности молекуляр-

ного докинга и виртуального скрининга. Особое внимание уделено методам фармакофорного моделирования, применяемым в ситуациях, когда структура биомолекулы неизвестна.

Приводится ряд примеров успешного применения вычислительных подходов для создания новых лекарственных препаратов с различными видами биологической активности.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЦИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА

Т.С. Абайдильдин¹, Б.М. Жаппасова¹, А.С. Олжабаева¹, С.Ю. Панышина²
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева¹; к.х.н., доцент Е.А. Мамаева²

¹Карагандинский государственный университет
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, electrochemistry99@mail.ru

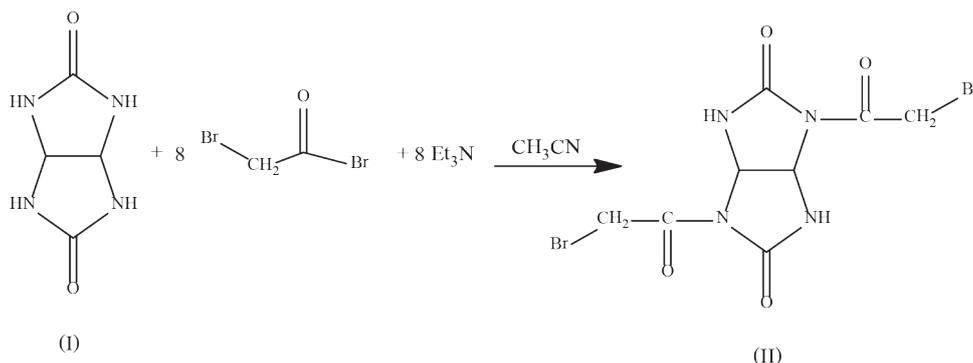
²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elena2009mamaeva@yandex.ru

В настоящее время исследование свойств, а также синтез производных гликолурила (I), являющегося представителем класса бициклических бисмочевин, остаются одним из интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений. Бициклические мочевины активно используются в различных отраслях промышленности: так смолы, имеющие в своем составе гликолурил, используются для изготовления красок и покрытий; в целлюлозно-бумажной промышленности, благодаря применению гликолурила, удается избежать образованию слизи; известно использование гликолурила, как промежуточного продукта в синтезе антиоксидантов, моющих, дезинфици-

рующих и отбеливающих средств [1–3].

Известно, что N-замещенные гликолурилы обладают широким спектром биологической активности. Ранее в литературе сообщалось, нейролептической, антидепрессивной и психостимулирующей активности гликолурила и его производных [3]. Это свойство является основополагающим фактором, вызывающим огромный интерес в исследовании синтезов новой группы соединений, способных к проявлению разнообразных видов активности.

С целью расширения возможностей реакций N-ацилирования гликолурила (I), нами впервые исследовано взаимодействие последнего с 1-бромацетилбромидом.



Учитывая бидицидность гликолурила (I), нами было показано, что в ходе реакции (I) с 1-бромацетилбромидом в среде ацетонитрила в присутствии органических оснований в инертной атмосфере образуется ранее неизвестное бисацетилбромпроизводное гликолурила-2,6-ди(1-бромацетил)-2,4,6,8-тетраазобидицикло-[3.3.0]октан-3,7-дион (II) с удовлетворительным выходом.

Структура соединения (II) доказана спектральными данными: в спектре ЯМР ^1H имеется мультиплетный сигнал 4,42–4,65 м.д., отвечающий наличию 4-х протонов двух CH_2Br групп, синглетный сигнал в области 5,61 м.д. отвечает сигналам протонов CHCH групп, синглет в области 9,27 м.д., соответствует протонам двух NH групп. В спектре ЯМР ^{13}C имеются сигналы следующих групп: 166,24 (COCH_2), 153,87 (CO), 63,18 (CH), 30,22 (CH_2Br).

Синтезированный N-бисацетилгалогенид гликолурила (II) является привлекательным субстратом, который обладает активным электрофильным центром, удобным для реакций нуклеофильного замещения с различными ре-

агентами. В этой связи нам представилось интересной реакция нуклеофильного замещения с использованием в качестве активного нуклеофила – полного эфира фосфористой кислоты, обладающего с одной стороны, высокой нуклеофильностью, а с другой, обладающий возможностью для создания конструкции новых биологически активных соединений.

Методика получения 2,6-ди(1-бромацетил)-2,4,6,8-тетраазобидицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (III).

К 5 г (0,035 моль) гликолурила и 28,3 г (0,28 моль) триэтиламина в ацетонитриле прибавляют при температуре 0°C 56,84 г (0,28 моль) бромацетилбромида. Смесь нагревают при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 12 часов, выливают в подкисленную воду ($\text{pH}=3$), осадок отфильтровывают, промывают водой и диэтиловым эфиром. Выход (III) 10,5 г (78%), т.пл. 260°C . Спектр ЯМР ^1H (400 MHz, DMSO), δ , м.д.: 4,42–4,65 м (4H, $2\text{CH}_2\text{Br}$), 5,61 с (2H, CHCH), 9,27 с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (100 MHz, DMSO), δ , м.д.: 166,24 (COCH_2), 153,87 (CO), 63,18 (CH), 30,22 (CH_2Br).

Список литературы

1. Бакибаев А.А., Горшкова В.К., Яговкин А.Ю. и др. // *Хим.-фар. ж.*, 1994.– 28.– №8.– С.15.– (Bakibaev A.A., Gorshkova V.K., Yagovkin A.Yu. et al. // *Pharm. Chem. J.*, 1994.– №8.– P.547.– doi: 10.1007/BF02219026).
2. Салькеева Л.К., Бакибаев А.А., Хасенова Г.Т. и др. // *ЖПХ*, 2016.– Т.89.– №1.– С.103–111.– (Salkeeva L.K., Bakibaev A.A., Khasenova G.T. et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016.– Vol.89.– №1.– P.132–139).
3. Grillon E., Gallo R., Pierrot M., Boileau J. et al. *Tetrahedron Lett.*, 1988.– Vol.29.– №9.– P.1015–1016.– doi:10.1016/0040-4039(88)85322-X.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ДИЭТАНОЛАМИДОВ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РЕАКЦИИ АМИДИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДИЭТАНОЛАМИНОМ

М.О. Андропов^{1,2}, В.А. Яновский¹, С.В. Романенко³, Р.А. Чуркин¹, Р.С. Фахрисламова^{1,3}
 Научный руководитель – к.х.н., старший научный сотрудник В.А. Яновский¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

²Северский технологический институт НИЯУ «МИФИ»
 636036, Россия, г. Северск, пр. Коммунистический 65

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ru-line@ya.ru

Этаноламиды жирных кислот представляют собой один из наиболее важных классов азотсодержащих неионогенных поверхностно-ак-

тивных веществ. Данные продукты широко применяются в качестве компонентов моющих средств, стабилизаторов пен в косметических

препаратах, смачивателей и антистатиков в текстильной промышленности, диспергаторов, ингибиторов коррозии и т.д. [1]. Этаноламиды также служат сырьем для получения других классов ПАВ, например, оксиэтилированных этаноламидов [1, 2] и их сульфозэфиров [3]. В последнее время повышенный интерес вызывают этаноламиды жирных кислот, содержащих 16–22 атомов углерода. Такие продукты маслорастворимы, имеют низкие значения ГЛБ (2–3 ед.) и, в связи с этим, рассматриваются в качестве эффективных эмульгаторов инвертных (обратных) эмульсий, широко применяемых в нефтегазодобыче, например, в гидрофобно-эмульсионных буровых растворах [4, 5, 6], нефтевытесняющих составах [7], жидкостях глушения скважин [8], жидкостях для гидроразрыва пласта [9] и т.д.

На примере дистиллированного таллового масла исследовано влияние продолжительности прямого амидирования жирных кислот диэтаноламином на состав продуктов, их поверхностно-активные свойства и способность стабилизировать инвертные эмульсии.

Показано, что содержание диэтаноламидов в реакционной системе имеет максимум и

в дальнейшем убывает за счет образования продуктов вторичных реакций. На основании полученных данных предложен скорректированный механизм амидирования, включающий в себя вторичные превращения диэтаноламина и продуктов его конденсации с жирными кислотами в 1,4-бис(2-гидроксиэтил)пиперазин, морфолин и их производные. Показано, что максимальные поверхностно-активные свойства и способность стабилизировать инвертные эмульсии наблюдаются у продуктов амидирования с максимальным содержанием диэтаноламидов, увеличение продолжительности синтеза приводит к ухудшению указанных свойств. В случае прямого амидирования жирных кислот диэтаноламином при 170 °С оптимальной является продолжительность синтеза 1,5–3 ч.

Сделаны выводы о том, что кислотное число продукта и количество выделившейся в ходе синтеза воды не могут служить надежным критерием завершения процесса.

Полученные результаты представляют практический интерес для химии и технологии этаноламидов жирных кислот, применяемых в качестве эмульгаторов инвертных эмульсий.

Список литературы

1. Fainerman V.B., Möbius D., Miller R. (Eds.). *Surfactants Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Am-m: Elsevier Science, 2001.– 678p.
2. Holmberg K. *Unsaturated monoethanolamide ethoxylates as paint surfactants* // *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1996.– №101.– P.69–74.
3. Myers D., *Surfactant Science and Technology*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006.– 394p.
4. *Drilling Fluids reference manual*. Baker Huges, 2006.– 775p.
5. Minaev K., Epikhin A., Novoseltsev D., Andropov M., Yanovsky V., Ulyanova O.. *Research of inverted emulsions properties on the base of new emulsifiers* // *IOP Conf. Ser. Earth Environ.*, 2014.– №21.– P.1–6.
6. Яновский В.А., Чуркин Р.А., Андронов М.О., Косова Н.И.. *Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов* // *Вестник Томского гос. ун-та*, 2013.– №370.– С.194–199.
7. Рогачев М.К., Мардашов Д.В., Мавлеев А.Р. *Разработка эмульсионных составов для регулирования фильтрационных характеристик призабойной зоны нагнетательных скважин* // *Электрон. науч. журнал «Нефтегазовое дело»*, 2011.– №3.– С.180–190.
8. Mardashov D.V., Rogachev M.K. *Well killing and stimulation at oil well servicing with hydrophobic emulsion compositions* // *Life Science Journal*, 2014.– 11 (6s).– P.286–288.
9. Fink J. *Hydraulic Fracturing Chemicals and Fluids Technology*. Elsevier, 2013.– 248p.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

А.А. Арбагозова, В.В. Малыгин

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Сысолятин

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая 1, domosedka1994@mail.ru

Тетраацетилгексаазаизовюрцитан (ТА) является промежуточным соединением в синтезе высокоэнергетических веществ (ГАВ) [1, 2], а также новых биологически активных веществ различного действия [3].

В настоящий момент основной метод получения ТА – перефункционалирование бензильных групп гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ) [4, 5]. Перефункционалирование проводят двухстадийным каталитическим гидронолизом. При этом большой расход палладиевого катализатора значительно увеличивает стоимость конечного продукта.

В ИПХЭТ СО РАН была разработана технология двухстадийного каталитического гидронолиза ГБ с многократным повторным использованием катализатора, что значительно сокращает его расход [6, 7].

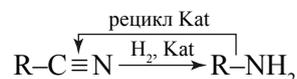
Проведение перефункционалирования в одну

стадию позволит еще больше удешевить процесс.

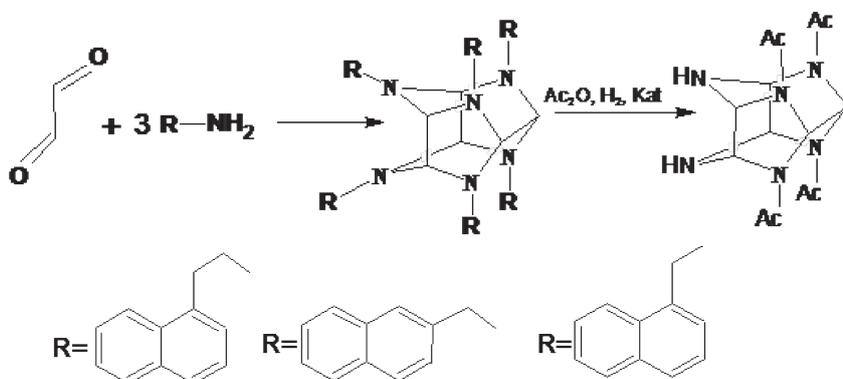
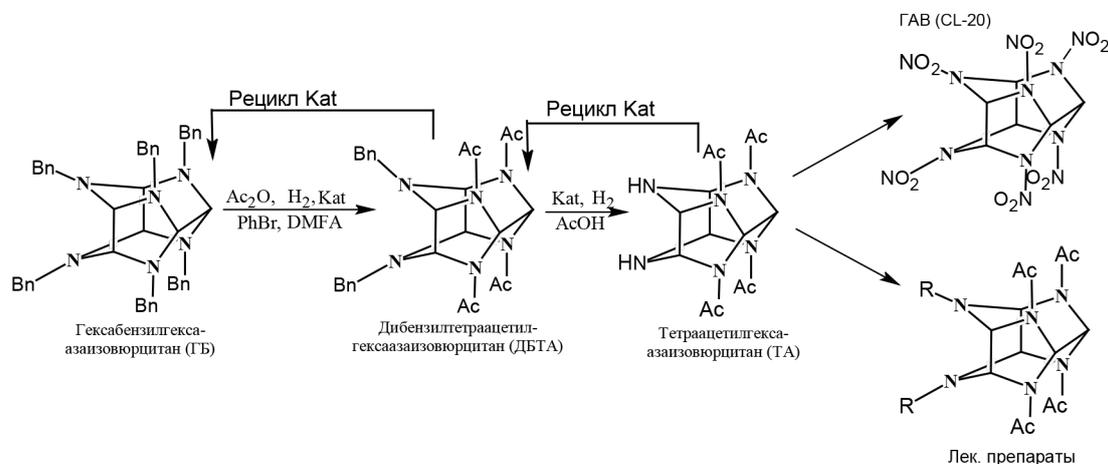
Нами исследована возможность получения полициклического каркаса с различными нафтальными заместителями у атомов азота.

Такой подход может позволить получать тетраацетилгексаазаизовюрцитан используя одну стадию гидронолиза.

В качестве исходных компонентов были использованы различные нафтиламины, которые были получены из соответствующих нитрилов каталитическим гидрированием.



В ходе работы были определены оптимальные условия проведения процессов, исследована возможность многократного повторения использования катализатора.



Список литературы

1. Пат. США 5693794 (1997).
2. Nielsen A.T., Chafin A.P., Christian S.L. // *Tetrahedron*, 1998.– 54.– 39.– С.11793.
3. Пат. РФ 2558248 (2015).
4. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // *Успехи химии*, 2005.– 74.– 8.– С.830.
5. Nielsen A.T., Nissan R.A., Vanderah D.J. // *J. Org.Chem.*, 1990.– 55.– С.1459.
6. Sysolyatin S.V., Kalashnikov A.I., Malykhin V.V., Surmacheva I.A., Sakovich G.V. // *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2010.– 9.– 4.– С.365.
7. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В. и др. // *Успехи химии*, 2014.– Т.83.– №10.– С.885–985.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГУМИНОВОЙ ПРИРОДЫ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К.А. Братишко¹, К.А. Бочарова¹, И.П. Слезко¹, Е.В. Калашникова¹, С.С. Власов²
Научный руководитель – к.фарм.н., доцент М.В. Зыкова

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kr-1295@mail.ru

Если рассматривать живой организм с позиций классической термодинамики, то человек представляет собой термодинамически открытую систему, обладающую свойством незамедлительно реагировать на изменения биосферы, а также характеризующуюся высоким постоянством состава внутренней среды. Поэтому, для бесперебойного обеспечения жизнедеятельности, живому организму необходим стабильный окислительно-восстановительный гомеостаз, губительное влияние на который оказывает окислительный стресс. Окислительный стресс, обусловленный избыточным содержанием активных форм кислорода, инициирует цепные радикальные процессы окисления белков, липидов и других компонентов клетки. Нарушения редокс-систем тканей и органов является этиологическим фактором патогенеза множества заболеваний (сахарный диабет, гепатиты, онкологические, сердечно-сосудистые заболевания и многие другие). Биологически активные соединения, способные прерывать цепные свободно-радикальные быстро развивающиеся процессы, образуя при этом малоактивные радикалы и нейтральные молекулы, легко метаболизируемые организмом, приобретают все большее значение для современной медицины и косметологии. Особый интерес среди которых имеют препараты на основе природных соединений. Перспективным природным источником являются гуминовые кислоты (ГК) торфа, представ-

ляющие собой комплекс аморфных конденсированных гетерофункциональных карбоновых кислот с относительно высокой молекулярной массой. Феноло- и оксокарбоновая природа ГК предполагает наличие у данной группы природных соединений антирадикальной и антиоксидантной активности. Из существующих сегодня методов исследования антирадикальной активности (АРА), наиболее удобным для разных биологических материалов (аминокислот, витаминов, растительных экстрактов и др.) [1] является спектрофотометрический метод с использованием стабильного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразин (ДФПГ).

Таким образом, целью работы является изучение антирадикальной активности ГК низинного и верхового видов торфа Томской области во взаимосвязи со способом их получения, спектрофотометрическим методом с использованием стабильного радикала дифенилпикрингидразина.

Для исследования отобраны два вида торфа: верховой сосново-пушицевый и низинный древесно-травяной. Извлекали ГК 0,1 моль/л раствором NaOH и Na₄P₂O₇ (далее щелочные ГК и пирофосфатные ГК).

Антирадикальную активность ГК исследовали на спектрофотометре Unicо 2800 ($\lambda = 520$ нм) по реакции взаимодействия с ДФПГ. Уровень снижения оптической плотности относительно исходной точки показывает ради-

кальсвязывающую активность (%) – это процент интенсивности взаимодействия ДФПГ с веществом, что является характеристикой АРА [1]. В качестве препарата сравнения использовали дигидроокверцетин.

Полученные результаты представлены как кинетические кривые, которые показывают зависимость радикалсвязывающей активности веществ от времени. Исследуемые ГК обладают выраженной АРА поскольку интенсивность их радикалсвязывающей активности приближается к препарату сравнения (дигидроокверцетину). К тому же время, за которое ДФПГ прореа-

гирует с веществом на 50%, для всех образцов ГК составило 2 минуты, также, как и для дигидроокверцетина. При этом можно отметить, что все образцы ГК верхового торфа обладают большей АРА в сравнении с ГК низинного торфа. При сравнении ГК, полученных разными способами, показано, что пирофосфатные ГК являются несколько более активными, чем щелочные ГК. Гуминовые кислоты как низинного, так и верхового видов торфа обладают высокой АРА, не уступающей препарату сравнения (дигидроокверцетину), пирофосфатные ГК более активны, чем щелочные ГК.

Список литературы

1. M. Nishizawa, M. Kohno, M. Nishimura, A. Kitagawa, Yo. Niwano // *Chem. Pharm. Bull.*, 2005.– №53.– 714–716.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНА/ЦИКЛОПЕНТАНА ИЗ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Д.А. Бурмистров¹, С.А. Ирдинкин¹, А.В. Раков¹, М.П. Филина¹
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Байгузин²

¹ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим»
420049, Россия, г. Казань ул. Шаляпина 14/83, rakovale@gmail.com

²ООО «ЦиклоХимТех»
420107, Россия, г. Казань, ул. Петербургская 50, корпус 26, 27, офис 304

Циклопентан (ЦПАН), используемый в качестве порофора при производстве пенополиуретанов (ППУ), традиционно вырабатывается ректификацией нефтяной фракции C₅. Такой способ мало пригоден в условиях России, в связи с чем до настоящего времени ЦПАН является 100% импортируемым продуктом. Вместе с тем Россия, обладая значительными мощностями пиролиза легких углеводородов, может полностью заместить импорт данного компонента, производя его из побочного продукта пиролиза – дициклопентадиена (ДЦПД). В настоящей работе рассмотрен перспективный с точки зрения сниженных капитальных и эксплуатационных затрат совмещенный реакционно-ректификационный процесс (РРП) получения ЦПАН из ДЦПД. Основной проблемой известного способа [1] является низкая производительность и повышенный выход побочных продуктов. Кроме того, получаемый таким способом ЦПАН содержит неприемлемое для производства ППУ количество остаточного циклопентадиена (ЦПД). В

рамках проведенных по гранту ИВФ РТ исследований разработан новый способ осуществления РРП, позволяющий получать ЦПАН товарного качества.

НИР выполнены на проточной пилотной установке производительностью по продукту ~0,5 кг/ч. Установка представляет собой колонну с реакционной зоной, расположенной в центральной части. Нижняя часть колонны предназначена для очистки мономера ЦПД и может эксплуатироваться при повышенном давлении, а верхняя, где производится очистка готового продукта, работает при атмосферном давлении. Разложение ДЦПД осуществляется в газовой фазе в отдельном аппарате, установленном непосредственно перед входом в колонну, и реализуется с учетом условий [2, 3]. В реакционной зоне центральной части колонны, оборудованной теплообменными устройствами, выполняющими функции испарителя верхней ректификационной части колонны, обеспечивается прямоточное нисходящее течение газа

(водорода) и жидкости (циркулирующей реакционной массы), что позволяет стабилизировать технологические параметры гидрирования. Таким образом, реализованный процесс позволяет проводить гидрирование ЦПД по мере его выделения, исключая возможность протекания процессов олигомеризации и минимизируя потери сырья. Часть циркулирующей реакционной массы гидрирования подается в качестве орошения в нижнюю секцию разделения, а другая часть отводится в верхнюю ректификационную зону для очистки готового продукта до качества, соответствующего товарному.

В ходе экспериментов выявлялась зависимость конверсии и селективности от температуры, давления и объемной скорости мономеризации и гидрирования, а также влияние расхода флегмы в верхней зоне на качество получаемого продукта.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные технологические параметры проведения процесса: температура мо-

номеризации 300 °С, давление мономеризации 1 кгс/см², объемная скорость подачи сырья до 1,8 ч⁻¹. При указанных параметрах конверсия ДЦПД составляет 90–97% при близкой к 100% селективности превращения ДЦПД в мономер. Поступающий в зону гидрирования ЦПД подвергается превращению с конверсией до 93%, при этом образование тяжелых компонентов не наблюдается. Установлено также, что основной проблемой получения чистого ЦПАН является значительная концентрация в реакционной массе промежуточного продукта – циклопентена (ЦПЕН).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности промышленной реализации разработанного процесса, с расходной нормой по сырью, не превышающей 1,075 кг/кг продукта. Изменяя параметры гидрирования, можно получать ЦПЕН мономеризационной чистоты для синтеза циклоолефиновых каучуков.

Список литературы

1. Патент US №6.100.435 Use of catalytic distillation to produce cyclopentane or cyclopentene. S.E. Silverberg, L.E. Sanchez, J.R. Lattner 08.08.2000
2. Патент 2007378 Способ получения циклопентадиена С.В. Тепляков, Р.Р. Гиззатуллин, А.Ш. Зиятдинов, Г.Ф. Генералова 15.02.1994
3. L. Li, B.X. Shen, H. Ling. Gas phase cracking of dicyclopentadiene to produce cyclopentadiene / Petroleum Science and technology., 2013.– Vol.31.– P.1346–1352.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

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, avanessabychkova@mail.ru

Соединения поливалентного иода занимают особое место, благодаря многообразию процессов, в которых они участвуют – галогенирование, окислительные превращения алканов, алкенов, алкинов, аренов; кислород-, азот-, серу-, селенсодержащих и других ациклических и гетероциклических органических соединений.

В практику органического синтеза внесены такие реагенты, как диацетоксиодобензол (ДИБ) или фенилиодозоацетат (ФИА) – PhI(OAc)₂, фенилиодозотрифторацетат (ФИТФА) – PhI(OCOCF₃)₂, дихлориодобензол (ДХИБ)

– PhICl₂, фенилиодозодифторид (ДФИБ) – PhIF₂ и т.п. [1]. Однако, данные соединения обладают некоторыми недостатками. Так, фенилиодозодикарбоксилаты приводят к образованию иодбензола, что требует дополнительной очистки продуктов реакции. А арилиодозодихлориды, несмотря на то, что являются достаточно устойчивыми соединениями, при нагревании или воздействии УФ света разлагаются с образованием довольно сложной смеси продуктов [1]. Также широко применяемая в органическом синтезе 2-иодоксибензойная кислота (ИБХ) в качестве

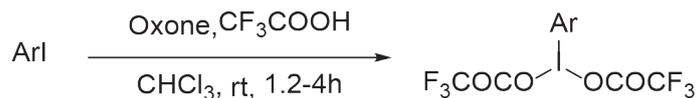


Схема 1. Синтез бис(трифторацетокси)иодаренов [2]

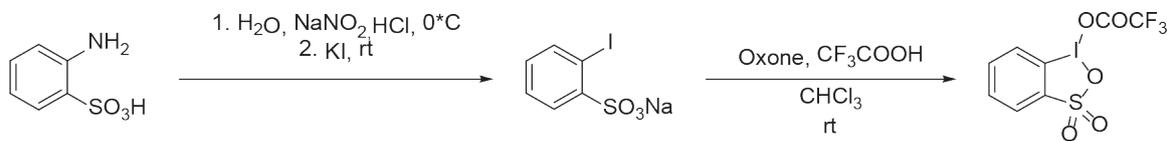


Схема 2. Синтез бензиодтиолов

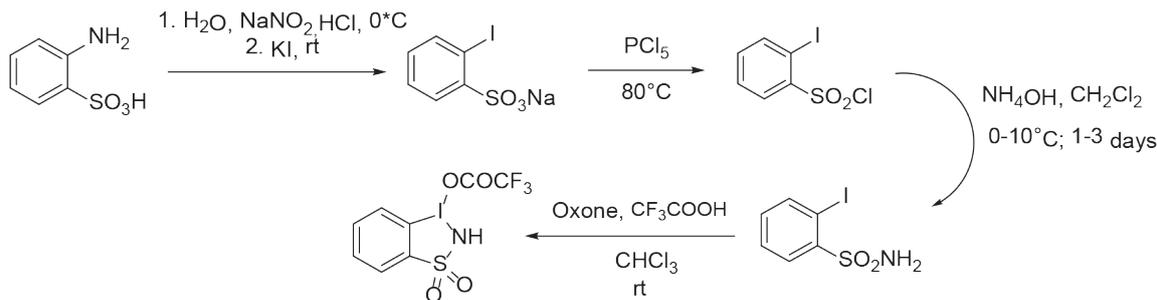


Схема 3. Синтез бензиодтиазолов

высокоэффективного и мягкого окислителя, имеет такие недостатки, как например, взрывоопасность и низкую растворимость в органических растворителях кроме ДМСО [2]. Поэтому доминирующими тенденциями развития в химии соединений поливалентного иода на сегодняшний день являются поиск новых окислительных реагентов на его основе и поиск новых препаративных возможностей ранее известных реагентов.

В 2010 году была опубликована статья, в которой сообщалось о простом методе получения получения трифторацетатов поливалентного иода (III) [3]. Методика, описанная в работе [3], является доступной, удобной и эффективной для получения бис(трифторацетокси)иодперфторалканов, а также для синтеза важных бис(трифторацетокси)иодаренов, которые широко используются для функционализации алкинов,

кетонов и соединений серы, а также фенольного окисления, окисления соединений азота и других субстратов [4].

Для расширения препаративных возможностей данной окислительной системы мы впервые использовали ее в синтезе гетероциклических соединений поливалентного иода на основе серы – бензиодтиолов и бензиодтиазолов – путем окисления 2-иодбензосульфата натрия и амида 2-иодбензосульфокислоты соответственно.

Так, предварительно были получены соответствующие субстраты и проведено их окисление согласно методике [3]. Структура всех полученных веществ доказана современными физико-химическими методами. В дальнейшем планируется изучить окислительную способность полученных соединений.

Список литературы

1. М.С. Юсубов, А.С. Галактионова, Е.Н. Тверякова, И.А. Тверякова и др. // Известия ТПУ, 2011. – №3. – Т.318. – С.105.
2. Koposov A.Y., Litvinov N.D., Zhdankin V.V., Michael J.F. // European journal of organic chemistry, 2006. – Vol.2006. – №21. – P.4791–4795.
3. Zagulyaeva A.A., Yusubov M.S., Zhdankin V.V. // The Journal of Organic Chemistry, 2010. – №75. – P.2119–2122.
4. Delwar H., Kitamura T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2006. – Vol.79. – №1. – P.142–144.

ИОДФЕНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СУБСТРАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА

Ю.А. Власенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vuuu_16@mail.ru

За последнее время соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое применение в органическом синтезе. СПИ являются реагентами с высокой реакционной способностью и селективностью, а также их достоинство – они не являются токсичными и не наносят урон окружающей среде [1].

Большой интерес среди СПИ представляют производные, имеющие в своей структуре связанные атомы иода и азота, которые, к настоящему моменту, являются мало изученными субстратами [2]. В связи с чем, синтез, а также исследование структурных характеристик и реакционной способности является актуальной задачей.

2-иодфенилбензимидазол является перспективным субстратом для получения СПИ, содержащих связь

N-I, так как может быть легко получен из коммерчески доступных реагентов (схема 1) и способен к образованию гетероциклических иодсодержащих соединений.

Нами был получен ряд производных поливалентного иода (III) на основе 2-иодфенилбензимидазола путем прямого окисления

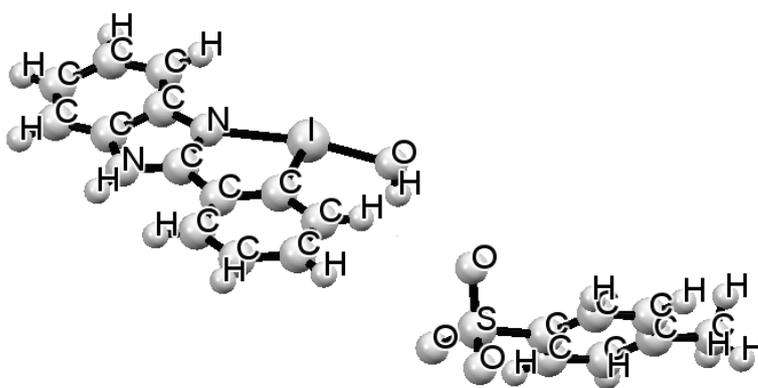


Рис. 1. Рентгенограмма аморфного кремнезема



Схема 1. Получение 2-иодфенилбензимидазола

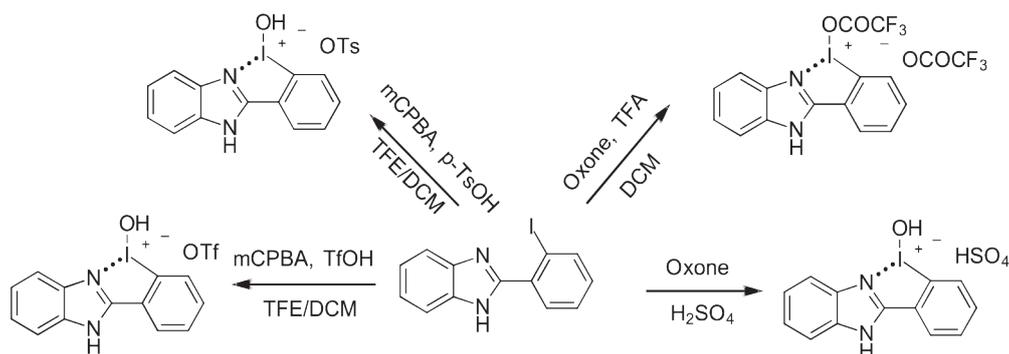


Схема 2. Получение производных поливалентного иода (III)

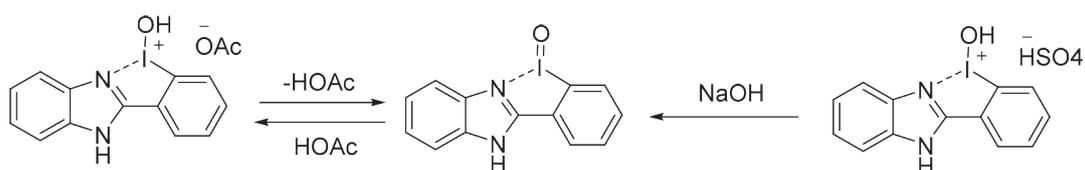


Схема 3. Получение иодозо производных поливалентного иода (III)

в присутствии соответствующих кислот (схема 2). Также показано образование иодозпро-изводных 2-иодфенилбензимидазола (схема 3). Анализ структуры (рис. 1), показывает, что полученные псевдоциклические соединения имеют относительно тесный контакт между ато-

мом азота и иода. При сравнении с известными псевдоциклическими производными на основе ИВА [3] основные параметры связывания между иодом и анионом оказались близкими, что позволяет ожидать высокую реакционную способность полученных соединений.

Список литературы

1. Stang, P.J., Zhdankin, V.V. *Chem. Rev.*, 1996.– 96.– 1123–1178.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. *Chem. Rev.*, 2008.– 108.– 5299–5358; Yoshimura A., Zhdankin V.V. *Chem. Rev.*, 2016.– 116.– 3328–3435.
3. Yoshimura A., Nguyen K.C., Klasen S.C., Postnikov P.S. et al. *Asian J. Org. Chem.*, 2016.– 5.– 1128–1133; Yoshimura A. et al. *Chem. Eur. J.*, 2017.– 23.– 691–695.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ИНДОЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ СУБСТРАТОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Д.Е. Воткина, А.Г. Фефелова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

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

Соли диазония являются одними из распространенных строительных блоков в органическом синтезе [1]. Однако в литературе приведено мало примеров получения диазониевых солей производных индола с противоионами BF_4^- , Cl^- , NO_2^- [2–4]. Диазониевые соли индола с сульфатными противоионами неизвестны, в то время как ранее было показано, что эти соли относительно устойчивы, хорошо растворимы и безопасны [5].

Целью нашего исследования является получение ранее неизвестных 3-диазониевых солей индола с тозилатным и трифлатным противоионами. Используемый в качестве исходного суб-

страта 3-амино-2-фенилиндол 1 был получен известными методами [6].

Далее проводили реакцию диазотирования полученного амина с использованием тоуолсульфокислоты и трифторметансульфокислоты. Оптимальные условия каждого синтеза указаны на схеме 1.

На первом этапе мы препаративно не выделяли соли 2 и 3, а доказывали их структуру путем получения известных производных индола – 3-иод-2-фенилиндола 4 и 3-азидо-2-фенилиндол 5 по схеме 2.

Структуры соединений 4 и 5 были доказаны с помощью масс-спектрометрии.

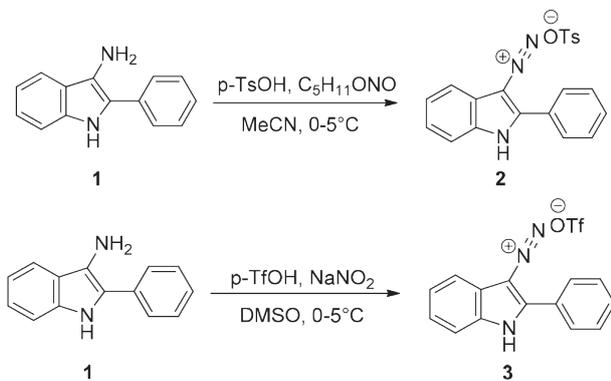


Схема 1. Получение 3-диазоний-2-фенилиндола тозилата и трифлата

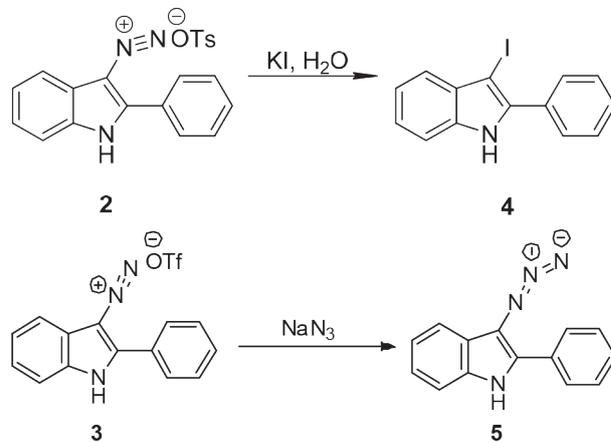


Схема 2. Получение 3-иод-2-фенилиндола и 3-азидо-2-фенилиндола

В дальнейшем планируется оптимизировать синтез солей диазония и разработать метод получения 3-пиррол-2-фенилиндола и его производных с различными заместителями и защитными группами, поскольку проведение

данной реакции с 2,3-диазониевыми солями индолов представляет особый интерес в синтезе производных ценных индол-пирролов (2,2'-индол-пиррол, 3,2'-индол-пиррол, 2,3'-индол-пиррол, 3,3'-индол-пиррол) [7].

Список литературы

1. Zollinger, H. *Diazo Chemistry I: Aromatic and Heteroaromatic Compounds*; VCH, Weinheim, 1994.
2. Danoun G. et al. *Sandmeyer trifluoromethylation of arenediazonium tetrafluoroborates* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013.– T.52.– №31.– С.7972–7975.
3. Barraja P. et al. *2-Diazo-2H-indoles* // *Helvetica Chimica Acta*, 2001.– T.84.– №8.– С.2212–2219.
4. Parrino B. et al. *'Interrupted' diazotization of 3-aminoindoles and 3-aminopyrroles* // *Tetrahedron*, 2014.– T.70.– №40.– С.7318–7321.
5. Filimonov V.D. et al. *Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability* // *Organic letters*, 2008.– T.10.– №18.– С.3961–3964
6. Biswas N.N. et al. *Indole-based novel small molecules for the modulation of bacterial signalling pathways* // *Organic & biomolecular chemistry*, 2015.– T.13.– №3.– С.925–937.
7. Fürstner A. *Chemistry and biology of roseophilin and the prodigiosin alkaloids: a survey of the last 2500 years* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2003.– T.42.– №31.– С.3582–3603.

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ В С–С СОЧЕТАНИИ

Р.С. Довбня, А.А. Чудинов

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rada.dovbya.94@gmail.com

Соли диазония гетероциклического строения являются важными строительными блоками в тонком органическом синтезе. По сравнению с ароматическими солями диазония имеют большую синтетическую востребованность. Благодаря высокой реакционной способности, они используются в различных типах органических реакций: иодирования, азидирования, С–С сочетания катализируемых Pd [1, 2] и др. Находят применение в фармацевтической промышленности и медицине [3].

Поэтому целью нашей работы является разработка метода получения гетероциклических солей диазония и исследования возможности вовлечения их в реакции Матсуды-Хека.

Соли диазония аминопиридинов (в частности 2- и 4-) крайне неустойчивы и быстро распадаются [4, 5]. Известно, что предварительное N-оксидирование значительно повышает устойчивость солей диазония за счет снижения электроноакцепторного влияния азота цикла. На сегодняшний момент существует единственный

пример получения соли диазония из 2-аминопиридина 1-оксида [6].

Мы впервые разработали методику, позволяющую получить стабильные соли диазония из предварительно N-оксидированных аминопиридинов (1a-d). Мы нашли что, диазотирование с использованием системы n-BuNO₂/TfOH в уксусной кислоте при 5 °С с образованием приводит к образованию стабильных солей диазония (2a-d) (Схема 1).

Далее мы предприняли попытку взаимодействия полученных солей в реакции С–С сочетания по типу Матсуды-Хека. По методике, описанной в работе [7] на примере субстрата (2d)

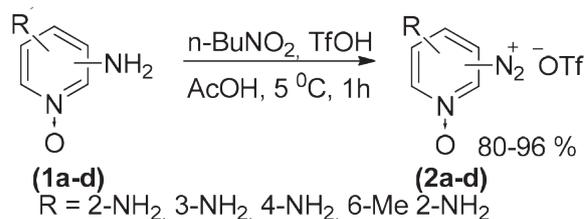


Схема 1.

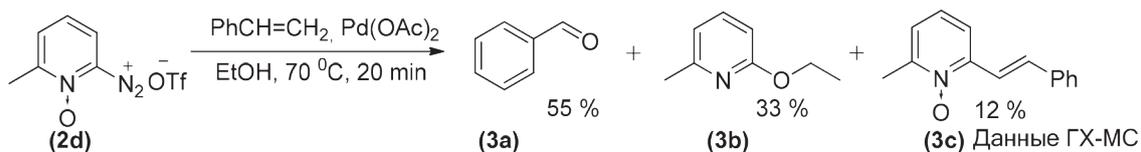


Схема 2.

мы показали, что при взаимодействии палладия ацетата, стирола в этаноле при 50 °С в течение 20 минут образовались следующие продукты реакции: бензальдегид (3а) (55%) – продукт окисления стирола, 6-метил-2-этоксипиридин

(3b) (33%) – продукт взаимодействия соли диазония и этанола и продукт С–С сочетания – 2-метил-6-стирилпиридин 1-оксид (3с) (12%) (Схема 2).

Список литературы

- Zanato C., Grazia C.M., Lazzari P., Pertwee R., Testa A., Zanda, M. // *Tricyclic Fused Pyrazoles with a 'Click' 1,2,3-Triazole Substituent in Position 3 Are Nanomolar CB₁ Receptor Ligands. Synthesis*, 2015.– Vol.47.– №6.– P.817–826.
- Kutonova K.V., Trusova M.E., Stankevich A.V., Postnikov P.S., Filimonov V.D. // *Matsuda–Heck reaction with arenediazonium tosylates in water. Beilstein J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.11.– P.358–362.
- Biswas S., Acharyya S., Sarkar D., Gharami S., Mondal T.K. / *Novel pyridyl based azo-derivative for the selective and colorimetric detection of nickel (II) / Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016.– Vol.159.– P.157–162.
- Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // *A new one-pot solvent-free synthesis of pyridinyl tosylates via diazotization of aminopyridines. Tetrahedron Lett.*, 2011.– №52.– P.85–87.
- Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Zh., Estayeva M.T., Filimonov V.D. // *A new synthesis of pyridinyl trifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid. Tetrahedron Lett.*, 2014.– №55.– P.3771–3773.
- Abramovitch R.A. // *Pyridine and its derivatives*, 1978.– №2.– P.221–227.
- Filimonov V.D., Trusova M., Postnikov P., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. // *Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. Org. Lett.*, 2008.– №18.– P.3961–3964.

РАЗРАБОТКА ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ САЛИРЕПОЗИДА

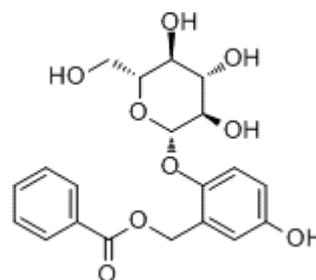
И.А. Дорошенко, М.О. Нагорная, Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ivan220597@mail.ru

Салирепозид – это природный гликозид, который содержится в коре и листьях тополя и осины, а также в некоторых кустарниковых растениях, например *Лодхра* [1]. Еще с древних времен, в Северной и Восточной Индии известно использование экстрактов коры и корней осины, которые использовали в качестве противоядия от укусов змей. Так же он входил в соста в мазей от кровотечения и различных опухолей [2].

Поэтому данные соединения вызывают широкий интерес многих исследователей. Недавние исследования на цитотоксичность и кинетические исследования фенольных гликозидов, салирепозид, выделенного из *Symplocos*

racemosa, показал очень хорошую ингибиторную способность на ферменты фосфодиэстеразы I из змеиного яда и фосфодиэстеразы-1 нуклеотид-пирофосфатазы человека [2].



Салирепозид

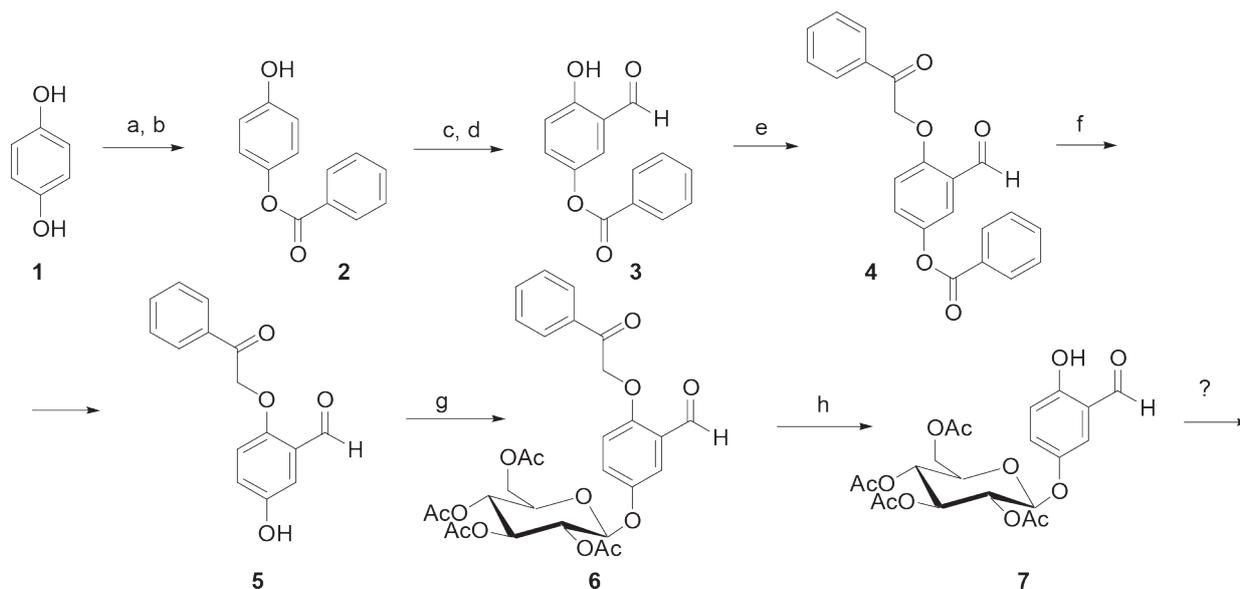


Схема 1. Начальные стадии синтеза салирепозида

Реагенты и условия: а) бензоилхлорид; б) натрия оксид; в) трифторуксусная кислота; д) 80 °С; е) бромид бензилметилкетона; ф) эквимольный MeONa/MeOH; г) ацетобромглюкоза; х) Zn/AcOH

Вследствие высокой биологической активности фенольных гликозидов можно предположить, что данные соединения можно использовать в качестве перспективных лекарственных средств. Так же направленный химический синтез позволит получать данные вещества в требуемом количестве, так как в природных источниках содержания данных веществ очень ничтожно – содержание колеблется от 1% до 5%, а также выделение из природных источников связано со

сложностью химического состава, в связи с содержанием в природных источниках широкого спектра соединений. Также это положительно скажется на экологии.

Синтез салерипозида подразумевает большое количество стадий, но гликозид получаемый на седьмой стадии может быть не только превращён в салерипозид, а так же может иметь другие пути преобразования:

Список литературы

1. Ahmad V.U., Abbasi M.A., Hussain H., Akhtar M.N., Farooq U., Fatima N., Choudhary M.I., Phenolic glycosides from *Symplocos racemosa*: natural inhibitors of phosphodiesterase I, *Phytochemistry*, 2003.– 63(2).– 217–20.
2. Choudhary M.I., Naheed F., Abbasi M.A., Jalil S., Glycosides, a new class of human recombinant nucleotide pyrophosphatase phosphodiesterase-1 inhibitors. *J. Bioorg. & Med. Chem.*, 2004.– 12(22).– 5793–5798.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИАНОСОДЕРЖАЩИХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИНОЛАКТОНОВ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ

М.Ю. Иевлев, А.Г. Миловидова

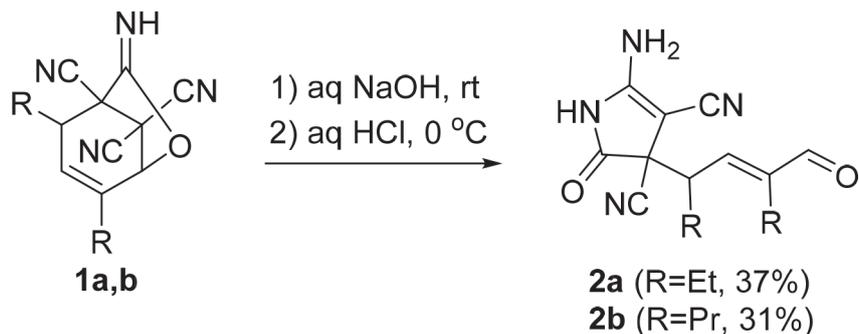
Научный руководитель – д.х.н., профессор О.Е. Насакин

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
428015, Россия, г. Чебоксары, пр. Московский 19, hiliam@bk.ru

Цианосодержащие соединения являются хорошо зарекомендовавшими себя перспективными субстратами для создания сложных гетероциклических систем [1–2]. Компактность строения, мощный электроноакцепторный эффект и высокая поляризуемость цианогруппы

придают молекулам, содержащим данный фрагмент, высокую реакционную способность, а в ряде случаев и практически значимые свойства [3, 4].

Внутримолекулярные реакции цианогруппы с различными гетерофункциональными за-



местителями часто используются для усложнения молекулярной структуры вещества [5]. В частности, внутримолекулярная атака гидроксильной группы по электронодефицитному атому углерода цианогруппы может приводить к образованию необычных циклических иминоэфиров – иминолактонов. Более того, если цианогруппа и гидроксильный фрагмент находятся в циклическом субстрате, их взаимодействие открывает возможность получения структур мостикового строения, например, производных бицикло[3.2.1]октана [6, 7].

Нами были проведены исследования реакционной способности производных бицикло[3.2.1]октанового ряда – 7-имино-6-оксабицикло[3.2.1]окт-3-ент-1,8,8-трикарбонитрилов **1** в основной среде. В результате осуществленного взаимодействия с невысокими выходами нам удалось выделить производные пиррольного ряда **2**.

Структура синтезированных 5-амино-3-(4-оксобут-3-енил)-2-оксо-2,3-дигидро-1Н-пиррол-3,4-дикарбонитрилов **2** подтверждается современными спектральными методами. ¹H ЯМР-спектры соединений **2** в DMSO-d₆ характеризуются слабополярными сиг-

налами протонов альдегидной группы в области 9,41–9,42 м.д., пиррольного NH-фрагмента в районе 11 м.д., а также сигналами остальных протонсодержащих фрагментов молекулы в соответствующих областях спектра. ИК-спектры соединений **2**, зарегистрированные в вазелиновом масле, содержат уширенные сигналы NH-фрагментов (3200–3300 см⁻¹), интенсивные полосы поглощения сопряженной (2189–2191 см⁻¹) и неосопряженной (2243–2249 см⁻¹) цианогрупп, а также альдегидной (1614–1687 см⁻¹) и лактамной (1748–1750 см⁻¹) C=O связей. Молекулярный ион [M⁺] соединений **2** в масс-спектрах электронной ионизации характеризуется низкой интенсивностью (1,3–1,7%).

Таким образом, нами были исследованы превращения цианосодержащих бициклических иминолактонов в основной среде. Установлено, что в присутствии водного раствора гидроксида натрия соединения **1** подвергаются череде каскадных процессов, приводящих к образованию полифункциональных производных пиррола **2**.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-127.2016.4

Список литературы

1. Elgazwy, A.-S. S.H, Refaee, M. R. M. // *Organic Chem. Curr. Res.*, 2013.– Vol.2.– №2.– P.117.
2. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов.– М.: Изд-во. «Химия», 1972.– 448с.
3. Acton Q.A. *Nitriles: Advances in Research and Application: 2011 Edition. Atlanta: Scholarly Editions*, 2012.– 167p.
4. Fleming F.F. // *Nat. Prod. Rep.*, 1999.– №5.– Vol.16.– P.597–606.
5. Насакин О.Е., Ерёмкин А.В., Ершов О.В., Беликов М.Ю., Липин К.В. Внутримолекулярное взаимодействие цианогруппы с нуклеофильной функцией.– Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2014.– 316с.
6. Ershov O.V., Eremkin A.V., Kajukov Ya.S., Nasakin O.E., Tafeenko V.A., Nurieva E.V. // *Tet. Lett.*, 2007.– Vol.48.– №15.– P.2803–2806.
7. Зильберг С.П., Насакин О.Е., Лукин П.М., Турханов В.Л., Дьяченко О.А. // *Журнал орг. химии*, 1988.– Т.24.– Вып.5.– С.1014–1023.

СИНТЕЗ МУЛЬТИТОПНЫХ ЛИГАНД НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА

П.О. Кадиров

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Pulat_1993-2009@mail.ru

Координационные полимеры так же известные как MOFs [1], представляют собой быстро развивающуюся область в неорганической и координационной химии. Органические структуры, имеющие несколько хелатирующих гетероциклических фрагментов, могут выступать в качестве строительных блоков для координационных полимеров. Жесткая структура, а так же постоянный объем ячейки полимера обуславливает метал-органические (MOFs) рядом специфических свойств. Таких как избирательное и селективное свойство для сорбирования и аккумуляции различных газов [2], таких как водород, метан и углекислый газ. Так же данные лиганды обладают, сенсорными свойствами [3], а так же фотофизическими свойствами [4] и каталитической активностью [5]. Гетероциклические лиганды производные бис-имидазолил алканов сравнительно мало изучены, хотя они представляют большой интерес в качестве хелатных лигандов [6].

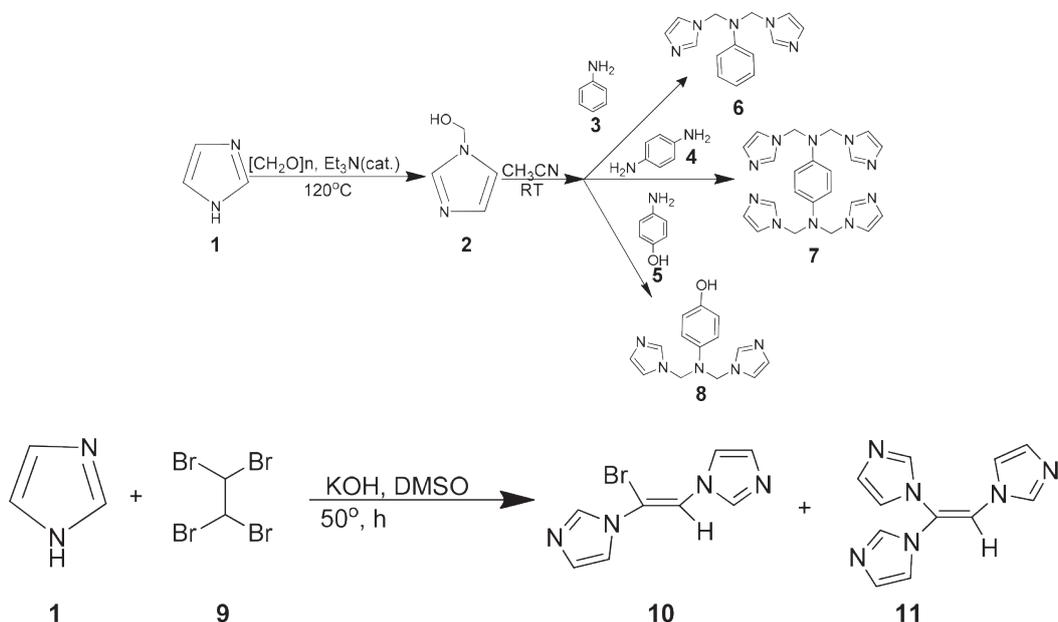
В литературе имеется мало сведений о производных имидазола с тремя и более гетероциклами в одной молекуле. В связи с этим целью нашей работы является поиск новых подходов к синтезу производных имидазола. В этой работе мы сообщаем о синтезе новых битопных лигандов на основе 1Н-гидроксимитиленимидазола.

В качестве линкера мы использовали производные анилина. Так же мы исследовали реакцию алкилирования взаимодействия имидазола и тетрабромэтана. С целью получения новых лигандов для координационной химии.

Синтез лигандов на основе имидазола с использованием линкера на основе производных анилина (3–5). Для начала мы синтезировали 1-гидроксиметилимидазол (2), путем сплавления имидазола (1) с параформом, в качестве катализатора был использован триэтиламин. Далее полученное соединение (2) конденсировали с различными аминами, такими как анилин (3), парафенилендиамин (4), парагидроксианилин (5). Полученные структуры подтверждались методом ЯМР спектроскопии.

Реакцию алкилирования имидазола (1) тетрабромэтаном (ТБЕ) (9) проводили в супер основной среде состоящей из гидроксида калия и диметилсульфоксида. После экстракции получили сложную смесь продуктов ди- (10) или три- (11) производных имидазолил этена. Структуры была подтверждена методом ГХ/МС и ЯМР спектроскопии.

Таким образом в этой работе синтезировали битопные лиганды N,N-бис((1Н-имидазол-1-ил)метил)анилин (6), N,N,N,N-тетракис((1Н-имидазол-1-ил)метил)бензен-1,4-диамин (7),



4-(бис((1H-имидазол-1-ил)метил)амино)фенол (8), 1,1-(1-бромэтен-1,2-диил) бис(1H-имидазол) (10), 1,1,1-(этен-1,1,2-триил)трис(1H-имидазол) (11).

Список литературы

1. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004.– Vol.3.– P.73.
2. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015.– Vol.53.– P.72–75.
3. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. *Chem. Rev.*, 2012.– Vol.112.– P.1105–25.
4. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. *Chem. Rev.*, 2012.– 112p.– 1126–62.
5. Chughtai A.H., N. Ahmad, Younus H.A., Laypkov A., Verpoort F. *Chem. Soc. Rev.*, 2015.– Vol.44.– P.6804–49.
6. Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. *Inorg. Chem. Commun.*, 2015.– Vol.53.– P.72–75.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект №15-13-10023.

СИНТЕЗ ЙОДПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ 1D МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Е.В. Казакова, А.А. Королюк, Д.С. Чумерин, К.А. Васильева
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

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

В 90-х годах прошлого столетия был получен новый класс координационных полимеров, который основан на металлоорганических каркасных структурах (Metal Organic Frameworks – MOFs). Эти структуры являются собой соединениями, которые состоят из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами через атомы азота или карбоксилатные фрагменты [1]. Синтез металлоорганических каркасов привлекает внимание многих исследователей, из-за возможности получить различные уникальные соединения, представляющие собой интерес для таких областей, которые связаны с применением пористых материалов, а именно, для хранения, а так же разделения газовых смесей и катализа [2].

Поскольку структура MOFs зависит от выбора металлов и органических лигандов, то применение различных органических лигандов может быть использовано для управления архитектурой каркасной структуры, а дальнейшее модифицирование структуры металлоорганических каркасов, включая их внутрикристаллическое пространство – для создания новых свойств или оптимизации уже имеющихся характеристик (каталитических, адсорбционных и т.д.).

Особый интерес в этом направлении имеет использование в качестве органических пре-

курсоров для создания 1D-металлоорганических каркасов йодопроизводных 1,3,5-бензотрикарбонной (тримезиновой) кислоты. Соединения поливалентного йода в настоящее время занимают ключевое место среди реагентов органического синтеза. Йодарены привлекли существенный текущий интерес в качестве мягких и высокоселективных реагентов для окисления спиртов до карбонильных соединений, а также для целого ряда других полезных окислительных превращений [3].

Целью данной работы являлось получение 2-йод-1,3,5-бензотрикарбонной кислоты, которая в дальнейшем будет использоваться для создания металлоорганических каркасов. Синтез 2-йод-1,3,5-бензотрикарбонной кислоты осуществляли в два этапа:

1) Получение тимезиновой кислоты проводилось путем окисления мезитилена перманганатом калия в присутствии серной кислоты при температуре 60 °С. В результате были получены кристаллы белого цвета с $T_{пл} = 380$ °С (соответствует литературным данным для тримезиновой кислоты [4]). Выход продукта составил 18 %.

2) Йодирование тримезиновой кислоты осуществляли взаимодействием с металлическим йодом в присутствии нитрата натрия, уксусной и серной кислот. В результате был

выделен осадок белого цвета, установление структуры которого осуществляли с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии.

Наличие функциональных групп в структу-

ре йодтримезиновой кислоты позволит в дальнейшем получать соединения поливалентного йода и использовать их в качестве прекурсоров для создания MOFs.

Список литературы

1. Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T.L. *Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids // Accounts of Chemical Research*, 1998.– Vol.31.– №8.– P.474–484.
2. Ferey G. *Hybrid porous solids: past, present, future // Chem. Soc. Rev.*, 2008.– Vol.37.– P.191–214.
3. Юсубов М.С., Функ Т.В., Гильмханова М.П., Жолобова Г.А., Дрыгунова Л.А., Юсубова Р.Я. *Синтез и применение соединений поливалентного иода. // Материал всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии», Новосибирск, 5–9 июня, 2007.*
4. *Химическая энциклопедия.*– М.: Советская энциклопедия, 1988.– Т.1.– С. 269.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ N-АЛКЕНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.С. Казанцева

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, esk38@tpu.ru

В настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные о кинетике кислотного гидролиза енаминов. Однако, недостаточно изученным остается влияние различных факторов (влияние стерических сопряжений, энергии ограниченных орбиталей, заряда на β -углероде, устойчивости образующегося корбений-иммониевого иона) на реакционную способность енаминов.

В енаминах имеет место n, p -сопряжение между электронной парой атома азота и олефиновой связью. В результате возникает повышенная электродная плотность на β -углероде, который таким образом, является электронным центром при атаке электрофилов. Взаимодействие енаминов с электрофилами обычно изучают на модельной реакции кислотного гидролиза, в которой в качестве электрофила выступает протон (схема 1).

В нашей работе исследованы N-алкенильные производные азотсодержащих гетероциклов: карбазола, феноксазина и фенотиазина (схема 2) [1, 2]. В каждом ряду было изучено N-винилпроизводное, а также соединения, в которых один из радикалов R^1 , R^2 или R^3 представлял собой метильную либо фенильную группы.

Нами были проведены квантово-химиче-

ские расчеты высокого уровня методом теории функционала плотности с применением пакета программ GAUSSIAN [3, 4]. Для расчетов был использован базис B3LYB/6-31+G(d,p).

Выполнена оптимизация геометрии N-алкенильных производных карбазола, фенотиазина и феноксазина в вакууме. Кроме того, сделаны расчеты для соответствующих корбений-иммониевых ионов, образующихся в лимитирующей стадии β -протонирования олефиновой связи в модельной реакции кислотного гидролиза. Проанализированы геометрические параметры молекул (угол между олефиновым фрагментом и гетероциклом), оценены величины энтропии и энергии Гиббса, энергии ограниченных орбиталей (ВЗМО и НСМО).

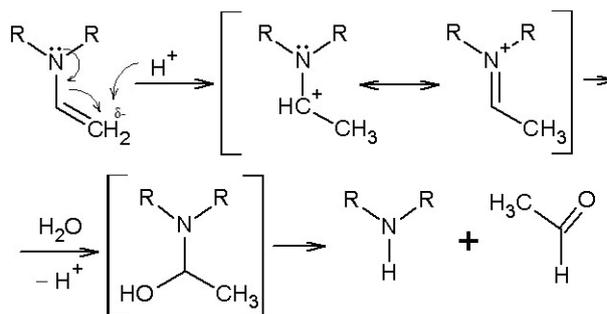


Схема 1.

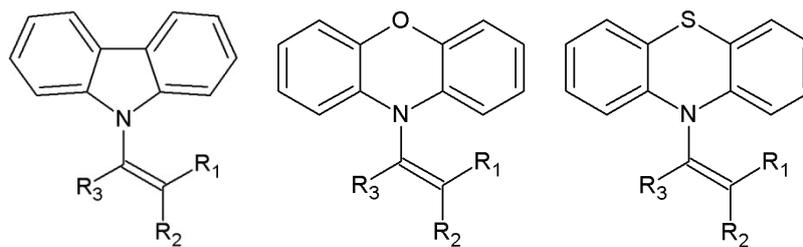


Схема 2.

Выводы:

1. Выполнены квантово-химические расчеты высокого уровня методом DFT для ряда N-алкенильных производных карбазола, фенотиазона и феноксазина в вакууме.
2. Получены характеристики электронного и пространственного строения молекул, которые могут быть использованы для построения коли-

чественных моделей «структура – реакционная способность».

3. Установлено, что в молекулах цис-изомеров и α -замещенных производных имеют место значительные стерические взаимодействия между гетероциклом и олефиновым фрагментом, приводящие к нарушению p,p-сопряжения.

Список литературы

1. Анфиногенов В.А., Охтеменко И.Н., Хлебников А.И., Филимонов В.Д. // *Ж. орган. химии*, 1997. – Т.33. – №7. – С.10597–1102.
2. Анфиногенов В.А., Хлебников А.И., Филимонов В.Д., Огородников В.Д. // *Ж. орган. химии*, 1999. – Т.35. – №3. – С.481–488.
3. Foresman James V. *Exploring Chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc., 1996. – 302p.
4. Серба П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. *Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур»*. – Таганрог: ТТИ ЮФУ, 2012. – 100с.

СИНТЕЗ МУЛЬТИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛМЕТИЛАМИНА

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 триазольных 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]. Введение в алифатический линкер дополнительных донорных атомов, таких как азот, способствует увеличению хелатирующей способности лиганда.

Целью данной работы является получение новых хелатирующих лигандов на основе 1,2,4-триазола. В качестве линкера нами были применены производные диметиланилина (6–9).

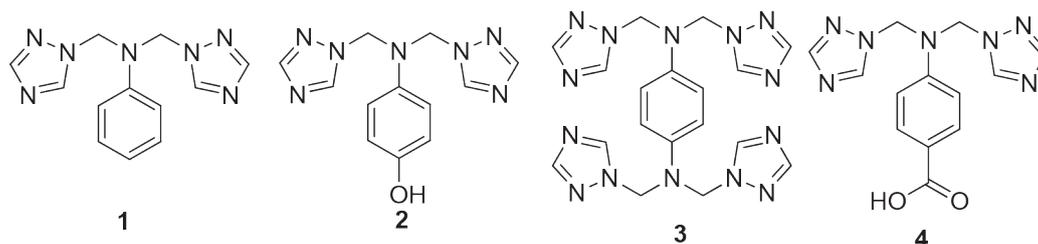


Рис. 1. Битопные лиганды производные бис((1H-триазол-1-ил)метил)анилина

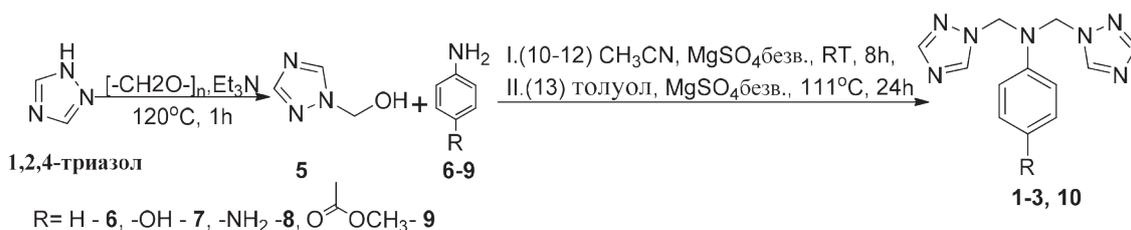


Рис. 2. Общая схема синтеза лигандов производных бис((1H-триазол-1-ил)метил)анилина

В качестве исходного блока применен 1H-гидроксиметил-1,2,4-триазол (5). Который получен реакцией сплавления 1,2,4-триазола и параформальдегида, с добавлением в качестве катализатора триэтиламина. Далее с полученным соединением (5) проводили реакцию конденсации с некоторыми производными анилина, такими как анилин (6), пара-аминофенол (7), пара-фенилендиамин (8) и пара-аминобензойная кислота, в которой предварительно защитили карбоксильную группу (9) (Рис. 2). В этих реакциях в качестве осушающего агента применили безводный сульфат магния. В качестве растворителя для субстратов (6–8) применили безводный ацетонитрил, а для субстрата (9) толуол. Данную реакцию проводят при нагревании, так как наличие акцепторной карбоксильной группы замедляет реакцию конденсации.

В случае соединения (10), метильную защи-

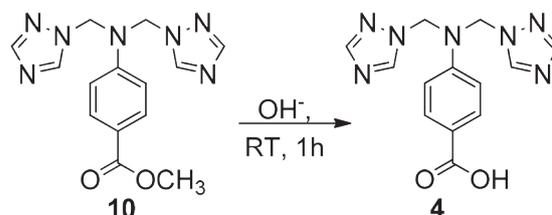


Рис. 3. Схема снятия метильной защиты

ту карбоксильной группы снимали методом щелочного гидролиза (Рис. 3). Затем, к полученной натриевой соли соединения (4), добавили небольшое количество воды и катионообменную смолу, до нейтральной реакции, после чего отфильтровывали смолу и испаряли воду.

Таким образом, в этой работе были получены новые битопные лиганды (1–4) (Рис. 1). Данные структуры были доказаны методами ЯМР ¹H, ¹³C и ИК-спектроскопии.

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.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11H-ИНДЕНО[1,2-b]-ХИНОКСАЛИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ JNK (C-Jun N-ТЕРМИНАЛЬНОЙ КИНАЗЫ)

А.Р. Коврижина

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

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

Было показано [1], что оксим 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (IQ-1, схема 1) и его натриевая соль (IQ-1S, схема 1) являются эффективными и специфическими ингибиторами семейства ферментов C-Jun N-терминальных киназ (JNK) и могут рассматриваться как базовые соединения для разработки противовоспа-

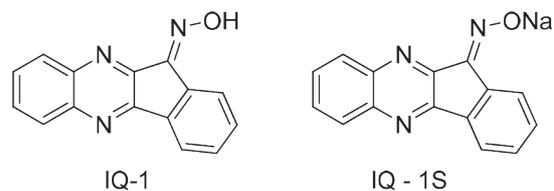


Схема 1.

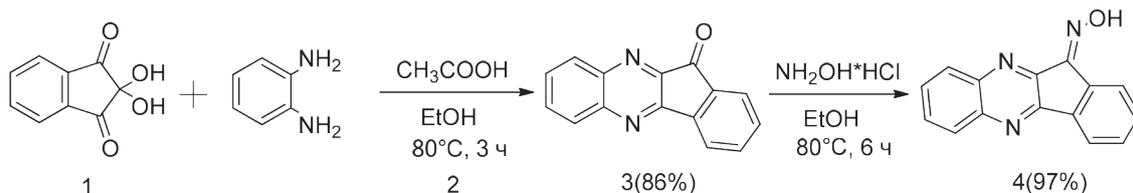


Схема 2.

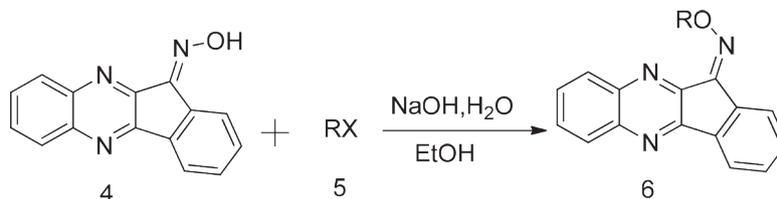


Схема 3.

лительных препаратов.

Целью нашего исследования является разработка подходов к синтезу новых производных 11Н-индено[1,2-б]-хиноксалина с выраженной биологической активностью.

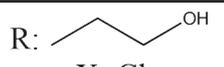
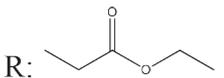
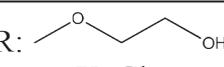
Аналоги IQ-1 были получены путем модификации оксимного фрагмента, поскольку оксимная группа легко вступает в реакции алкилирования и ацилирования.

Первым этапом нашего исследования было получение 11Н-индено [1,2-б] хиноксалин-11-она (3) [2], вторым – получение 11Н-индено [1,2-б] хиноксалин-11-он оксима (4) [3].

Производные оксима 11Н-индено [1,2-б] хиноксалин-11-она были синтезированы путем кипячения смеси оксима 11Н-индено [1,2-б] хиноксалин-11-она и галогенпроизводного (5) с использованием этанола в качестве растворителя. Реакции проходили при температуре 80–85 °С в течение 16 ч. в основной среде (схема 3). Алкилирующие агенты и выходы продуктов представлены в таблице 1.

Нами выполнен синтез ранее неизвестных производных оксима 11Н-индено[1,2-б]хиноксалин-11-она путем O-алкилирования 3-хлор-про-

Таблица 1.

	Алкилирующий агент (5)	Выход продукта (6)
a	R:  X=Cl	81,87%
b	R:  X=Cl	95%
c	R:  X=Cl	99%
d	R:CH ₃ X=J	46%

панолом (5a), этиловым эфиром хлоруксусной кислоты (5b), этиленхлоргидрином (5c) и йодметаном (5d). Полученные неизвестные ранее продукты идентифицированы методом ЯМР ¹H как соответствующие замещенные оксими. Полученные соединения перспективны в качестве специфических ингибиторов JNK. Дальнейшее исследование будет направлено на расширение круга O-замещенных производных оксима.

Список литературы

1. I.A. Schepetkin, S.V. Kushnarenko, G. Özek, L.N. Kirpotina, P. Sinharoy, G.A. Utegenova, K.T. Abidkulova, T. Özek, K.H. Baser, H. Kemal, A.R. Kovrizhina, A.I. Khlebnikov, D.S. Damron, M.T. Quinn. *Modulation of Human Neutrophil Responses by the Essential Oils from Ferula akitschkensis and their Constituents // J. Agric. Food Chem.*, 2016.
2. Khan, Madiha Sahar; Munawar, Munawar Ali; Ashraf, Mohammad; Alam, Umber; Ata, Athar; Asiri, Abdullah Mohamed; Kousar, Samina; Khan, Misbahul Ain // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2014.– №3.– P.22.
3. Tseng, Chih-Hua; Chen, You-Ren; Tzeng, Cherng-Chyi; Liu, Wangta; Chou, Chon-Kit; Chiu, Chien-Chih; Chen, Yeh-Long.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Е.Н. Корчевин

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.П. Томин

*АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»
665800, Россия, Иркутская область, г. Ангарск, Первый промышленный
массив, квартал 54, строение 10, azkios@anhk.rosneft.ru*

В век интенсивного развития электричества и повсеместного применения электрических сетей электроизоляционные масла играют крайне важную роль при эксплуатации высоковольтного оборудования. Изоляционное масло выступает не только как изолирующая, но и как теплоотводящая среда, что особенно актуально для промышленных высоковольтных установок с напряжением до 1150 кВ.

Для потребителей представляет интерес не только электроизоляционные свойства масел, но также и их способность сохранять свои свойства в течение длительного времени (стабильность против окисления) и обеспечение безопасной эксплуатации высоковольтного оборудования (газостойкость в электрическом поле) [1].

Высокая стабильность против окисления электроизоляционных жидкостей обеспечивается низким содержанием ароматических углеводородов в их составе. Глубоко гидрированные масла с содержанием ароматических углеводородов на уровне 2–3% массовых, произведенные на территории РФ, сохраняют свои электроизоляционные свойства и через десятки лет эксплуатации в высоковольтном оборудовании.

Помимо этого, ароматические углеводороды в изоляционном масле также оказывают негативное влияние на показатель «газостойкость в электрическом поле». Данный показатель введен в номенклатуру показателей качества электроизоляционных жидкостей, поскольку в процессе работы высоковольтного оборудования в результате электрического, теплового и механического воздействия возможно возникновение ряда дефектов. Развитие таких дефектов в оборудовании провоцирует разрыв связей в молекулах изоляционного масла с образованием свободных радикалов. В процессе рекомбинации этих радикалов происходит образование различных

газов (водорода, метана, этана, ацетилен, окиси и двуокиси углерода и т.д.), растворенных в изоляционном масле и накапливающихся в надмасляном пространстве. Ионизация этих газов электрическим полем приводит к образованию низкотемпературной плазмы на границе раздела «масло-газ» и дальнейшему деструктивному воздействию на жидкую и твердую изоляцию высоковольтного оборудования, что угрожает его безопасной эксплуатации.

Низкое содержание ароматических углеводородов в электроизоляционном масле приводит к интенсивному выделению газов маслом, а высокое содержание ароматических углеводородов в масле – к их поглощению при воздействии электрического поля [2].

Таким образом, показатели «стабильность против окисления» и «газостойкость в электрическом поле» являются взаимоисключающими для электроизоляционных жидкостей. Глубокоочищенные изоляционные масла, имеющие длительный срок сохранения эксплуатационных свойств интенсивно выделяют газ при наложении электрического поля высокой интенсивности [3].

Для потребителей изоляционных жидкостей важно получить сбалансированный продукт, с хорошими электроизоляционными свойствами и длительным сроком безопасной эксплуатации.

Получение такого продукта возможно путем снижения глубины гидрирования в процессе производства с целью сохранения диароматических углеводородов в составе электроизоляционных жидкостей. Содержание этих углеводородов позволяет снизить газовыделение изоляционной жидкости при воздействии электрического поля более чем в два раза, при этом стабильность масла против окисления снижается незначительно.

Список литературы

1. Литштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. – 3-изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 296с., ил.
2. Томин В.П., Корчевин Е.Н., Силинская Я.Н. Влияние растворенных газов на свойства трансформаторных масел отечественного и импортного производства в электрическом поле высоковольтного оборудования. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2014. – №11. – С.26–29.
3. Довгопольный Е.Е., Суоров С.П., Марченко Н.И. Взаимосвязь окислительной стабильности и газостойкости трансформаторных масел. // Химия и технология топлив и масел, 1991. – №8. – С.16–17.

СИНТЕЗ 4,6-ДИАЗОЛИЛ-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛОВ

К.В. Костин, А.М. Мартиросян, А.А. Шувалова
 Научный руководитель – к.х.н. А.С. Кузнецова

Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева
 660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89

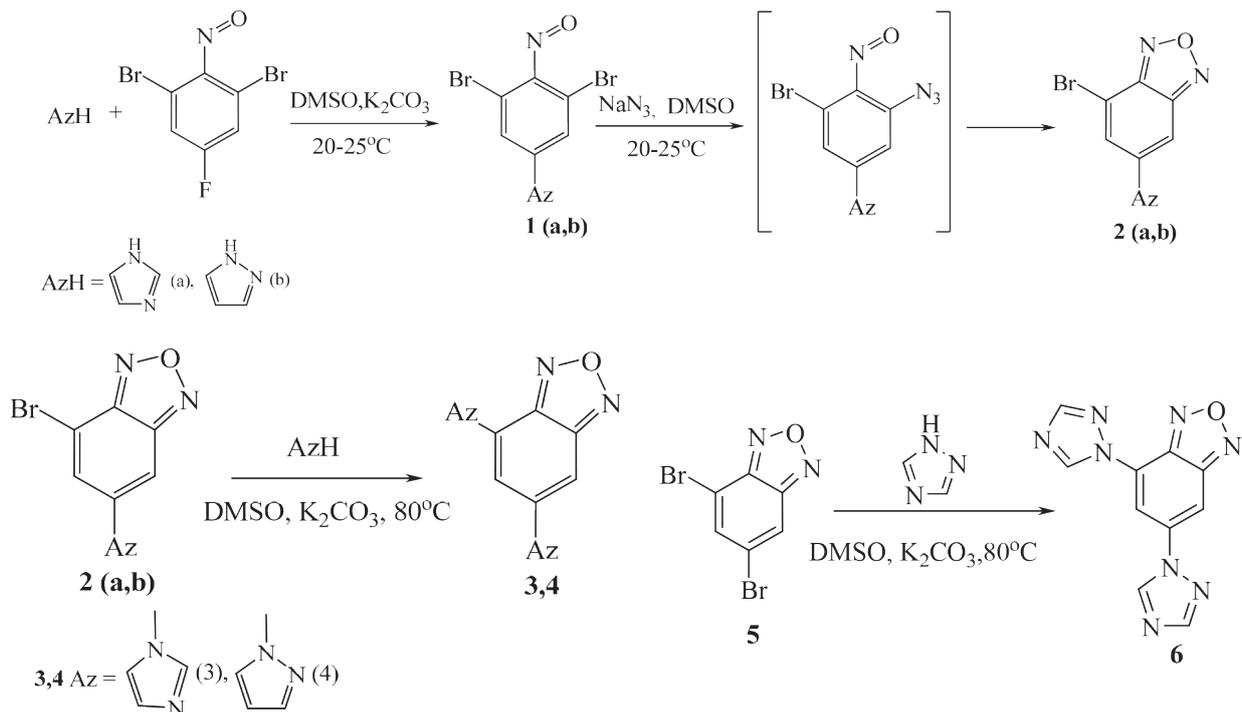
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akuznetsova@tpu.ru

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов), содержащие в карбоцикле остатки различных гетероароматических циклов, проявляют такие виды биологической активности как антивирусная, цитотоксическая и могут быть рассмотрены как потенциальные лекарственные препараты [1, 2]. В литературных источниках практически нет данных о 2,1,3-бензоксадиазолах, содержащих в молекулах остатки азолов. В то же время бензофуразаны, содержащие в молекулах остатки азолов, могут быть исследованы как мультитопные лиганды для построения металлорганических каркасов.

Нами был разработан удобный способ получения 6-азолил-4-бром-2,1,3-бензоксадиазолов (2а, б) на основе 2,6-дибром-4-фторнитрозобензола.

В молекулах веществ 2 а,б присутствует атом галогена, который также может быть замещен на еще одну молекулу азола. 4,6-Дипиразолил(имидазолил)-2,1,3-бензоксадиазолы (3, 4) были получены нами по следующей схеме:

Из литературных данных [3] известно, что 4,6-дизамещенные 2,1,3-бензоксадиазолы могут быть также получены из 4,6-дигалогенбензофуразанов. В связи с этим, нами было исследо-



вано взаимодействие 4,6-дибром-2,1,3-бензоксадиазола (5) с избытком триазола. Одним из основных продуктов, образующихся в результате данной реакции, является 4,6-ди(1H-1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазол (6).

Список литературы

1. Trifilieff A., Wyss D., Walker Ch., Mazzoni L., Hersperge R. // *JPET*, 2002.– Vol.301.– №1.– P.241–248.
2. Zhu G-D., Gandhi V. B., Gong J., Luo Ya., Liu X., et.al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006.– Vol.16.– I.13.– P.241–248.
3. Горностаев Л.М., Бочарова Е.А., Долгушина Л.В., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В. // *ЖОрХ*, 2010.– Т.46.– Вып.– №5.– С.702–706.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ ПЕРЕЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОФЕНОЛОВ С ПИРИДИНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.А. Кукушкин, Е.В. Роот

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Товбис

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева
660049, Россия, г. Красноярск, пр. Мира 82, tovbis@bk.ru

Недавно нами были синтезированы полностью замещенные нитрозофенолы с пиридиновыми заместителями в ароматическом ядре в виде калиевых солей [1]. Выделение их в свободном виде затруднено из-за повышенной растворимости как в кислой, так и щелочной средах из-за наличия пиридинового заместителя и

гидроксильной группы. Для упрощения выделения таких нитрозофенолов в свободном виде, необходимо знать их кислотность. Поэтому целью данной работы стало определение констант кислотности перзамещенных нитрозофенолов.

Определение pK_a проводили спектрофотометрическим методом [2] при температуре $25 \pm 0,1$ °С, в цитратных буферных растворах [3] на аналитической длине волны 400 нм. Данный метод оказался удобным для определения pK_a нитрозофенолов, т.к. спектры этих соединений и их анионов существенно отличаются и не накладываются друг на друга.

В ходе эксперимента получали значения ионизационного отношения I , которые зависели от величин pH буферных растворов. На рис. 1 для двух пиридилзамещенных нитрозофенолов приведены зависимости логарифмов I от pH. Видно, что эти зависимости практически линейны, с тангенсом угла наклона, близким к единице.

В результате получили значения pK_a для 6 нитрозофенолов, содержащих пиридиновые заместители:

Приведены R, R₁, pK_a : Me, γ -пиридил, $4,10 \pm 0,03$; Et, γ -пиридил,

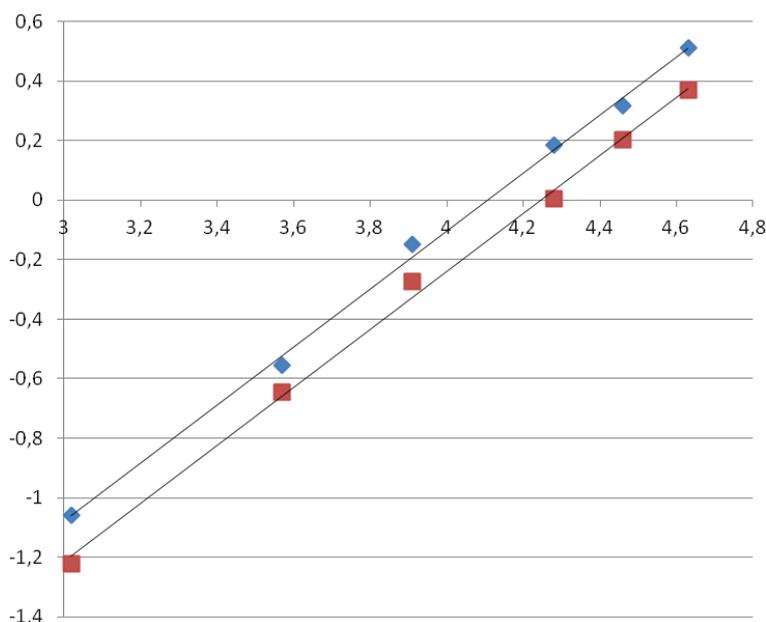


Рис. 1. Зависимость $\lg I$ от pH буферного раствора для 2,6-ди(метоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-4-ил-4-нитрозофенола (1) и ди(этоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-4-ил-4-нитрозофенола (2)

4,24±0,03; Me, β-пиридил, 4,42±0,05; Et, β-пиридил, 4,62±0,04; Me, α-пиридил, 4,35±0,04; Et, α-пиридил, 4,45±0,04.

Для известных нитрозофенолов с R₁=CH₃ значения рK_a составляли 5,33–5,64 [4].

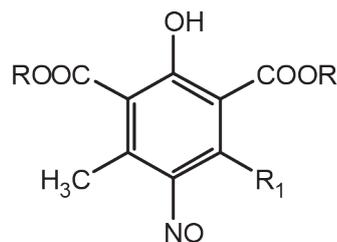
Выводы

1. Впервые получены значения констант кислотности шести перзамещенных пара-нитрозофенолов, содержащих пиридиновые заместители в бензольном кольце.

2. Установлено, что введение пиридиновых заместителей в молекулу нитрозофенола вызывает увеличение кислотности более, чем на порядок.

Список литературы

1. Кукушкин А.А., Рот 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].
2. Альберт А., Сержент Е. *Константы ионизации кислот и оснований*.– М.: Химия, 1964.– 180.
3. Швабе К. *Основы техники измерения рН*.–



3. Наблюдаемое увеличение кислотности может быть объяснено копланарным расположением бензольного и пиридинового циклов, при котором акцепторное действие атома азота передается по сопряженной системе π-связей. Это подтверждается и батохромным сдвигом максимума поглощения нитрозофенолят-ионов с пиридиновыми заместителями.

М.: Издатинлит, 1962.– 472.

4. Кукушкин А.А., Слащинин Д.Г., Товбис М.С. / *Кислотность новых перзамещенных п-нитрозофенолов* / *ЖОрХ*, 2011.– Т.47.– Вып.9.– С.1406. [Kukushkin A.A., Slaschinin D.G., Tovbis M.S. / *Acidity of New Exhaustively Substituted p-Nitrosophenols* / *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011.– Vol.47.– №9.– P.1432.].

СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ПИПЕРИДИН-4-ОНА

А.Е. Малмакова¹, Г.А. Далжанова¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.К. Исакова²

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова 106

²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева
050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22а, malmakova@mail.ru

Модификация 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанового скелета, представляющего собой фрагмент природного антиаритмического средства спартеина, предсказана рядом преимуществ этой системы – простотой формирования 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонановой структуры, доступностью и разнообразием исходного сырья. Кроме того, биспидины представлены высокоактивными нейро- и психотропными средствами, препаратами для лечения желудочно-кишечных и сердечно-сосудистых заболеваний, в частности, высокоэффективными антиаритмиками [1, 2].

Основываясь на этих позициях, были синтезированы новые бициклические синтоны

потенциально фармакологически активных соединений. Так, из N-алкоксиалкил-4-оксопиперидинов (I), параформа и 1-(2-пиперазиноэтил) амина или циклопропилметиламина были получены 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны, для характеристики которых применялись элементный анализ, тонкослойная хроматографии, ИК спектроскопия и ЯМР спектроскопия. Наиболее информативными оказались углеродные спектры соединений (I), где узловым атомам углерода C_{1,5} биспидинового кольца принадлежат дублетные сигналы при 46,8 и 46,9, а карбонильная группа резонирует в виде синглета в области 215 м.д.

Помимо вышеуказанных предпосылок представленное исследование базируется на том, что некоторые производные гидроксиминов биспидинового ряда проявили себя как ненаркотические анальгетики. Поэтому синтезу оксимов и О-бензоилпроизводных отводится особо важная роль в разработке фармакологически активных соединений биспидинового ряда. Так, взаимодействием 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов (I) с солянокислым гидроксиламином получены бициклические оксимы (II), ИК спектры которых характеризуются полосами колебаний C=N-связи (1672 и 1670 см⁻¹) и OH-группы (3265 и 3133 см⁻¹). Образование целевых продуктов подтверждается спектрами ЯМР ¹³C оксимов (II), которые указывают на отсутствие сигналов карбонильной группы и появление сигналов C=N-связи в области 164,3 и 161,2 м.д.

Синтез О-бензоилоксимов (III) основан на взаимодействии оксимов 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов (II) с хлористым бензоилом в абсолютном бензоле с последующей обработкой образующихся гидрохлоридов поташом. Для атомов углерода фенильного радикала характерно резонирование в области 128,4–133,4 м.д., а самые слабopольные сигналы при 161,2 и 164,4 и 171,4 171,6 м.д. принадлежат углерод-

ным атомам –C=N и –C=O групп.

Для исследования биологических свойств новых О-бензоилпроизводных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов синтезированы их комплексы с β-циклодекстрином (III).

Первичный фармакологический скрининг синтезированных веществ показал, что комплекс включения О-бензоилоксима 3-циклопропанметил-7-(3-бутоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нона-на с β-циклодекстрином проявил выраженный местноанестезирующий эффект при инфильтрационной анестезии, превосходя по действию все препараты сравнения.

Важнейшая особенность производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, содержащих пиперазинилэтильный радикал при одном из атомов азота, заключается в том, что они обладают высокой биологической активностью широкого спектра действия, в том числе и иммуномодулирующей. В результате фармакологического исследования новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана установлено, что комплекс β-циклодекстрина с О-бензоилоксимом, содержащим этоксипропильный и пиперазиноэтильный заместители при атомах азота обладает лейкопозстимулирующим и иммуностимулирующим действием.

Список литературы

1. *Pat. 2000076998 B1 WO. New bispidine compounds useful in the treatment of cardiac arrhythmias // Vjoersne M., Frantsi M., Hoffmann K.-J., Ohlsson B.; опубли. 8.03.2001.*
2. *Предпат. 10442 РК. Малепат 3,7-ди(2-этоксиэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана,*

обладающий местноанестезирующей и противоаритмической активностью, и полупродукт его получения // Пралиев К.Д., Искакова Т.К., Исмагулова Н.А., Ю В.К., Шин С.Н., Бактыбаева Л.А., Берлин К.Д.; опубли. 16.07.01, Бюл.– №7.– 5с.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 4,6-ДИБРОМ-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА С ПИРАЗОЛОМ

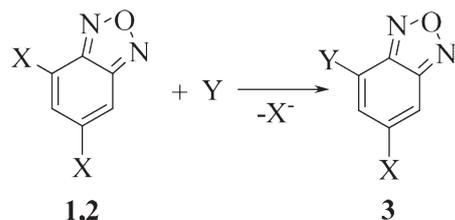
А.М. Мартиросян, К.В. Костин, А.А. Шувалова
Научный руководитель – к.х.н. А.С. Кузнецова

*Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева
660060, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89*

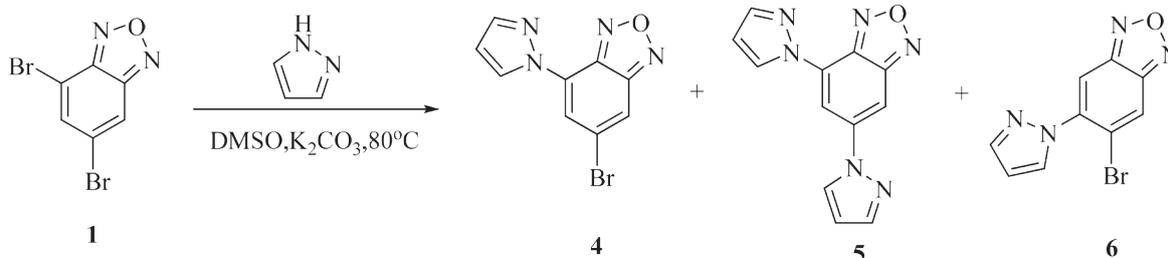
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akuznetsova@tpu.ru*

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов) относятся к гетероциклическим соединениям неприродного происхождения. Бензофуразаны и их производные обладают рядом полезных свойств, обуславливающих возможность их использования в медицине, сель-

ском хозяйстве и некоторых областях техники. Некоторые 2,1,3-бензоксадиазолы проявляют различные виды биологической активности, например, иммуносупрессивную, антилейкемическую, противоревматическую [1, 2]. В связи с этим, разработка новых способов получения



X= Br(1), Cl(2), Y=:N(CH₂CH₂)₂O, :N(CH₂)₄, :N(CH₂)₅, :SC₆H₅, :O-C₆H₅ (3)



производных 2,1,3-бензоксадиазолов является одним из актуальных направлений органической химии.

Известно [3, 4], что взаимодействие 4,6-дигалоген-2,1,3-бензоксадиазолов с N-,S-,O-нуклеофилами протекает с замещением атома брома, находящегося в положении 4.

В рамках данной работы нами было исследовано взаимодействие 4,6-дибром-2,1,3-бензоксадиазола (1) с избытком пиразола. Установлено, что реакция протекает с образованием ожидаемого 4-пиразолил-6-бром-2,1,3-бензоксадиазола (4) [5], а также ряда других продук-

тов. Одним из выделенных продуктов является 4,6-дипиразолил-2,1,3-бензоксадиазол (5), который образуется в результате взаимодействия 4-пиразолил-6-бром-2,1,3-бензоксадиазола (4) с пиразолат-анионом. Еще одному выделенному соединению на основании данных масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии была приписана структура продукта «кине»-замещения – 5-пиразолил-6-бром-2,1,3-бензоксадиазола (6).

Соединения 4–6, содержащие фармакофорные фрагменты, перспективны на предмет испытания их биологической активности.

Список литературы

- Gosh P.B., Ternai B., Whitehouse M.W. // *J. Med. Chem.*, 1972.– Vol.15.– №3.– P.255–260.
- Macphee D.G., Robert G.P., Ternai B., Gosh P.B., Stephens R. // *Chem. Biol. Interact.*, 1977.– Vol.19.– P.77–90.
- Kuznetsova A.S., Gornostaev L.M., Stashina G.A., Firgang S.I. *Russ. Chem. Bull.*, 2013.– Vol.62.– I.9.– P.2079–2082.
- Горностаев Л.М., Бочарова Е.А., Долгушина Л.В., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В. // *ЖОрХ*, 2010.– Т.46.– Вып. №5.– С.702–706.
- Пат. WO/2014/031873. USA. Reed M.A., Wood T.K., et.al. Pub. 27.02.2014.

МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ АМИДНЫХ СВЯЗЕЙ

Е.А. Мартынка, П.В. Петунин

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Е. Трусова

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

Физические и химические свойства органических радикалов позволяют использовать их для создания магнитных материалов [1]. Такие материалы находят применение как в спин-

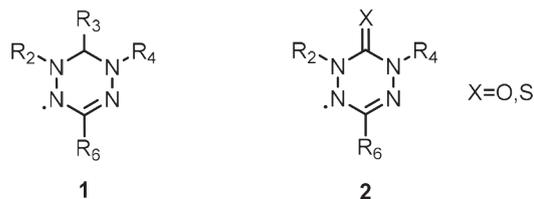
тронике [2], так и в создании ячеек магнитной памяти [3]. Для использования органических радикалов в дизайне магнитных материалов необходимо, чтобы они обладали стабильностью

при нормальных условиях и могли быть выделены в индивидуальном виде [4].

Вердазильные (тетрагидро-*s*-тетразин-1-(2H)-ильные) радикалы 1,2 представляют собой класс стабильных органических радикалов, которые обладают важными преимуществами: они устойчивы к воздействию воздуха и влаги, не диспропорционируют, не димеризуются в растворах, могут быть выделены в твердом виде [5], что делает их подходящими субстратами для создания магнитных материалов.

Разработанный нами синтез вердазильного радикала 7 состоит из трех стадий: конденсация гидразина 3 с бензальдегидом, взаимодействие гидразона 4 с арендиазоний тозилатом 5 с образованием формазана 6 и алкилирование формазана 6 с последующей окислительной циклизацией в радикал 7.

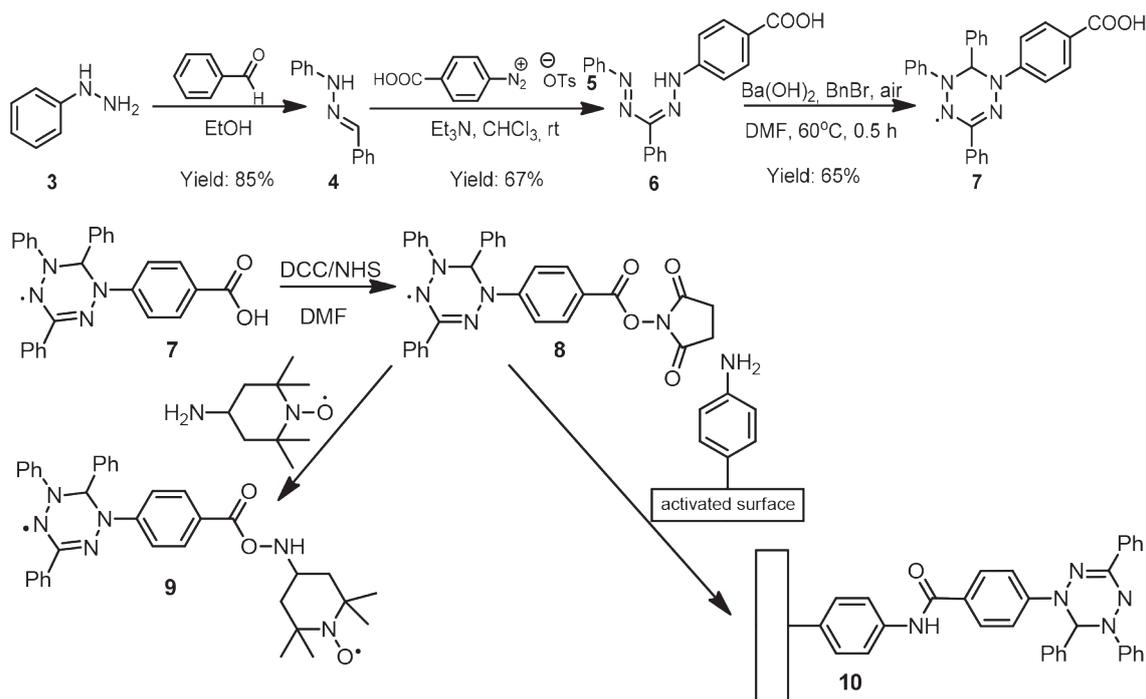
В данной работе мы предлагаем использовать полученный нами радикал, содержащий карбоксильную группу, для модификации поверхностей и для создания бирадикальных си-



стем. Выбор именно амидной связи обусловлен не только её прочностью, но и тем, что она обеспечивает эффективное спин-спиновое обменное взаимодействие в полирадикальных системах, что было показано ранее на примере тритил-нитроксильных бирадикалов [6].

Нами были проведены эксперименты по активации $-\text{COOH}$ группы радикала 7 системой дициклогексикарбодиимид/*N*-гидроксисукцинимид (DCC/NHS). Способность активированного радикала образовывать амидную связь была доказана путем проведения реакций NHS-эфира 8 с аминами – *p*-нитроанилином и *p*-анизидином.

Работа выполнена в рамках Госзадания Наука №4.5924.2017.



Список литературы

1. Ratera I., Veciana J. // *Chem. Soc. Rev.*, 2012.– Vol.41.– №1.– P.303–349.
2. Mas-Torrent M. et al. // *J. Mater. Chem.*, 2009.– Vol.19.– №12.– P.1691–1695.
3. Simão C. et al. // *Nature Chem.*, 2011.– Vol.3.– №5.– P.359.
4. Train C., Norel L., Baumgarten M. // *Coord. Chem. Rev.*, 2009.– Vol.253.– №19.– P.2342–2351.
5. Hicks R. (ed.). *Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds*. John Wiley & Sons, 2011.– 606p.
6. Liu Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2013.– Vol.135.– №6.– P.2350–2356.

СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛА

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 значительным потенциалом для фармацевтической промышленности, неорганической, органической и аналитической химии, биохимии. Данные соединения могут использоваться в качестве активной субстанции для эффективных лекарственных препаратов, флуоресцентных меток, сенсоров для ионов и нейтральных соединений, ингибиторов некоторых ферментов, строительных блоков для получения металлорганических каркасных структур.

Ранее научными коллективами [1–5] было получено несколько бис(1,2,3-триазолил)алканов. Авторами использовались такие опасные реагенты, как гидрид натрия в кипящем N,N-диметилформамиде, диизопропил азодикарбоксилат, тетрагидрофуран. Выходы реакций варьируются от 8 до 76% в зависимости от получаемого соединения.

Для синтеза бис(1,2,3-триазолил)алканов нами был выбран положительно зарекомендовавший себя ранее [6] способ алкилирования азолов в суперосновной среде. Он является гораздо более безопасным и экологичным.

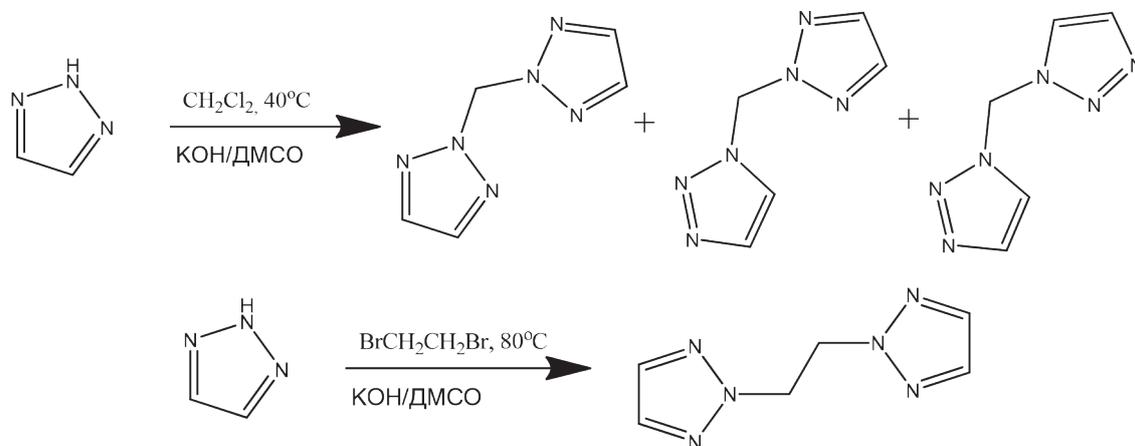
0,84 г (15 ммоль) растертого в порошок гидроксида калия было растворено в 3 мл ДМСО (раствор 1). В раствор 1 было добавлено 0,580 мл (10 ммоль) ТА. 0,32 мл (5 ммоль) дихлорметана было растворено в 2 мл диметилсульфок-

сида (раствор 2). Раствор 1 был выдержан при 80°C на масляной бане в течение 30 мин. при перемешивании. Раствор 1 был охлажден в бане с холодной водопроводной водой. К раствору 1 при охлаждении по каплям был прилит раствор 2, далее реакционная смесь была выдержана при 40°C в течение 19 часов. 1,2,3-триазол был также алкилирован в суперосновной среде с 1,2-дибромэтаном при температуре 80°C в течение 23 часов.

Реакционная масса была разбавлена дистиллированной водой, продукт был экстрагирован хлороформом. Экстрагент был отогнан, продукт – высушен. Выходы составили 19% и 35% для бис(1,2,3-триазолил)метана и 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана соответственно.

Анализ продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и ядерного магнитного резонанса ¹H. Было установлено, что в случае бис(1,2,3-триазолил)метана продуктами реакции являются 1,2- и 2,2-изомеры, 1,1-изомер присутствует в следовых количествах. При синтезе 1,2-бис(1,2,3-триазолил)этана был получен только чистый 2,2-изомер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект номер 15-13-10023.



Список литературы

1. R. Bronisz. // *Inorganic Chemistry*, 2005.– Vol.44.– P.4463–4465.
2. A. Bialonska, R. Bronisz et.al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013.– Issue 5–6. P.720–724.
3. A. Bialonska, R. Bronisz et.al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013.– Issue 5–6. P.875–883.
4. J. Huo, X. Su et.al. // *Cryst. Eng. Comm.*, 2016.– Vol.18.– Issue 35.– P.6640–6652.
5. Ch. Wang, L. Salmon et.al. // *Inorg. Chem.*, 2016.– Vol.55.– Issue 13.– P.6776–6780.
6. A. Potapov, G. Domina et.al. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2007.– P.5112–5116.

СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Миронова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iam6@tpu.ru

За последние 20 лет химия окислительных реагентов на основе поливалентного иода привлекла огромное внимание исследователей [1]. Соединения иода проявляют реакционную способность, подобную переходным металлам, однако, имеют такие важные преимущества как экологичность и ресурсоэффективность. Такие реагенты на основе поливалентного иода применяются в реакциях галогенирования, важных окислительных превращениях, перегруппировках, аминировании, в реакциях образования С–С связей, а также в реакциях, катализируемых переходными металлами [1–3]. К примеру, гетероциклический реагент – 2-иодоксибензойная кислота (IBX) – приобрел широкое применение в органическом синтезе как высокоэффективный и мягкий селективный окислитель первичных и вторичных спиртов, а также используется в других окислительных превращениях [2].

Еще одним ярким представителем циклических иодиларенов является реагент Десс-Мартина (DMP), который приобрел статус селективного окислителя спиртов до карбонильных соединений, в особенности тех молекул, которые содержат другие чувствительные функциональные группы [4].

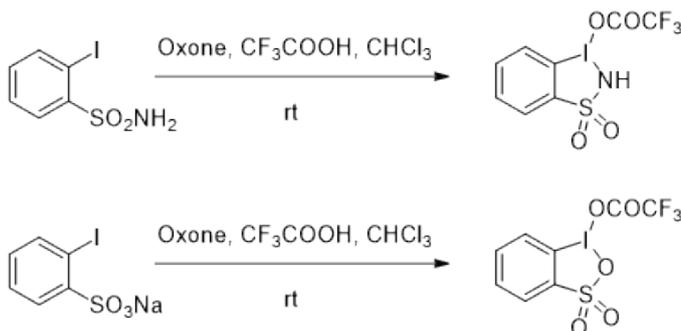
Работа с использованием DMP требует особых условий, что связано с его нестойкостью и чувствительностью к влаге. Низкая растворимость его предшественника, 2-иодоксибензойной кислоты, в органических растворителях и потенциальная взрывоопасность ограничивают практическое применение этих реагентов [1, 2].

В 2006 году была опубликована статья

[5], в которой сообщалось о новом окислительном реагенте иода (V) – IBS, который хорошо растворим в воде. Получали данный реагент прямым окислением 2-иодбензолсульфокислоты, однако, продукт был значительно загрязнен неорганическими примесями: из-за высокой растворимости IBS в воде их практически невозможно отделить. Полученный реагент оказался термически нестабильным и высоко реакционноспособным по отношению к органическим растворителям [5].

Также важными циклическими λ^3 -иоданами являются пятичленные гетероциклы с атомом иода (III) в кольце. К примеру, бензиодоксолы и бензиодазолы нашли широкое синтетическое применение как реагенты окислительной функционализации, которые позволяют вводить группы -F, -Br, -N₃, -CF₃, -OOR и -CN в органические субстраты [6].

Нами предложена усовершенствованная методика получения 2-иодоксибензолсульфокислоты (IBS) без использования органических растворителей, поскольку последнее могло привести к побочным реакциям. Это позволило нам выделить IBS минимально загрязненным неорганическими примесями и впервые провести



рентгеноструктурный анализ.

Также нами предложена новая методика получения бензиодтиолов и бензиодтиазолов в трифторуксусной кислоте с использованием

Охоне в качестве окислителя.

Оба реагента были получены впервые и в дальнейшем будут исследованы их препаративные возможности.

Список литературы

1. Zhdankin V.V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– 468p.
2. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016.– Vol.116.– №5.– P.3328–3435.
3. *Hypervalent Iodine Chemistry*, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.– 1–4.
4. Dess D.B., Wilson S.R., Martin J.C. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993.– 115.– 2488–2495.
5. Uyanik M., Akakura M., Ishihara K. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.– Vol.131.– P.251–262.
6. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016.– Vol.116.– №5.– P.3328–3435.

СИНТЕЗ НОРКЕТОНА ДИАЦЕТАТА БЕТУЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА

Е.Е. Нурпейис¹, С.С. Калиева²

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

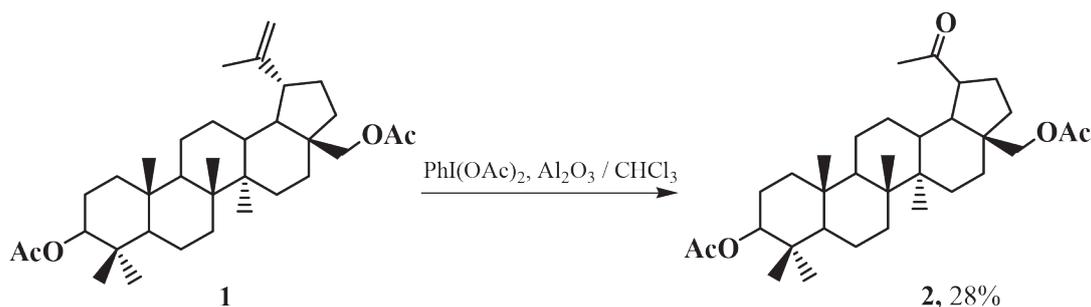
²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
enlik1@tpu.ru

Пентациклические тритерпеноиды (ПТ) обладают ценными биологически активными свойствами [1]. Доступные методы выделения из бересты самого распространенного представителя тритерпеноидов лупанового ряда – бетулина, наличие в его структуре нескольких реакционноспособных центров определяют перспективность использования природных соединений этого класса в качестве исходных веществ для различных химических модификаций.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области трансформации бетулина и его производных с целью получения новых биологически активных соединений [2, 3]. Значительная часть работ относится к направлению окисления указанных веществ [1]. Ранее для их окисления были использованы такие реагенты,

как: пероксид водорода [4], дихромат калия [5] и др. Известен пример использования соединений поливалентного йода для окисления бетулина, однако, в присутствии добавок катализаторов на основе азанорадамантанов [6]. Учитывая, что литературные данные о превращениях ПТ под действием иодозильных соединений ограничены одним сообщением [6], в связи с этим, в целях расширения знаний о химии поливалентного йода в отношении ПТ и для развития наших ранее полученных результатов [7], мы продолжили наши исследования взаимодействия производных бетулина с арилиодозокарбоксилатами.

В качестве объекта для окислительной трансформации был выбран диацетат бетулина – 3β,28-диацетокси-луп-20(29)-ен [8], имеющий в своей структуре активный центр окисления –



изопрופןильный фрагмент. В качестве окислителя использовался фенилиодоацетат (ФИА), полученный по методике [9].

В ходе нашей работы было обнаружено, что диацетат бетулина (1) под действием ФИА (соотношение 1:1) в присутствии добавок Al_2O_3 при кипячении в хлороформе в течение 2 часов дает норкетон диацетата бетулина (2) с неоптимизированным 28% выходом.

Структура синтезированного вещества (2) доказана с привлечением данных физико-хими-

ческих методов анализа: ЯМР 1H , ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, а также с использованием тонкослойной хроматографии.

В заключение отметим, что химическая трансформация диацетата бетулина (1) действием ФИА в присутствии окиси алюминия приводит к отличным от работы [8] результатам, а именно: вместо ожидаемого 20,29-эпокси-3 β ,28-диацетокси-луп-20(29)-ена происходит образование норкетона (2) как продукта более глубокого окисления исходного соединения.

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. Флехтер О.Б., Ашавина О.Ю., Бореко Е.И. // *Хим.-фарм. ж.*, 2002.– Т.36.– №6.– С.21–24.
3. Флехтер О.Б., Карачурина Л.Т., Поройков В.В. и др. // *Биорг. хим.*, 2000.– Т.26.– С.215–223.
4. Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Матцат Ю.В. и др. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Гуманитарные науки*, 2008.– Т.1.– С.277–285.
5. Бурлова И.В. Дисс. ... канд. хим. наук.– Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2013.– 142с.
6. Doi R., Shibuya M., Murayama T., Yamamoto Yo., Iwabuchi Yo. // *Journal of organic chemistry*, 2015.– Vol.80.– P.401–413.
7. Нурнейис Е.Е., Калиева С.С., // *Химия и химическая технология в XXI веке.– Изд-во ТПУ*, 2016.– С.177–178.
8. Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Калачева Г.С. и др. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*, 2008.– Т.1.– С.151–165.
9. Меркушев Е.Б., Шварцберг М.С. *Иодистые органические соединения и синтезы на их основе.– Томск: Томский государственный педагогический институт*, 1978.– С.34–35.

СИНТЕЗ НОВОГО ДИАЗОДИФОСФЕТИДИНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА (III)

С.Ю. Панышина¹, Е.В. Томилова², Е.К. Тайшибекова³
 Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.А. Мамаева¹;
 д.х.н., профессор А.А. Бакибаев²; д.х.н., профессор Л.К. Салькеева³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, elena2009mataeva@yandex.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, bakibaev@mail.ru

³Карагандинский государственный университет
 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, electrochemistry99@mail.ru

В последние годы получение и изучение структурных особенностей фосфорорганических гетероциклических соединений со связью P–N, в которых валентность фосфора меняется от трех до пяти, привлекают значительное внимание исследователей [1].

Гетероциклы, содержащие P–C, P–N, P–O,

и P–S связи имеют высокую биологическую активность и коммерческую важность. Соединения, содержащие фосфор, азот и серу, связанные между собой ковалентной связью используются в качестве лигандов[2].

К таким гетероциклам относятся фосфорилированные 2-аминотиазолы. Как показывает

анализ литературных данных, очень мало сведений о взаимодействии соединений трех и пяти валентного фосфора с 2-аминотиазолами. Несомненно, отличительной характеристикой соединений фосфора является их уникальная реакционная способность, приводящая к не вполне очевидным результатам.

Так, ранее в работах [3, 4] изучались циклические лиганды со связью P–N как многофункциональные системы, которые получали взаимодействием анилинов с трихлоридом фосфора по методу Чапмана и Кирсанова, где продуктами являлись фосфазаны – олигомеры линейного и циклического строения, архитектура которых зависит от соотношения исходных веществ. На основе указанных литературных данных нами была впервые предпринята попытка препаративного синтеза ранее неизвестного олигомерного соединения (II) на основе взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора.

В нашей работе было изучено взаимодействие 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора, молярное соотношение которых соответственно равно 6:1. На основе данного соотношения получен олигомер, содержащий P–N связи (схема 1), структура которого установлена спектральными данными.

Наличие свободной аминогруппы в молекуле 2-амино-4-фенилтиазола (I) делает его достаточно активным субстратом в реакциях. Процесс взаимодействия соединения (I) с PCl_3 представляет реакцию конденсации, протекающую, предположительно, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Образовавшийся фосфорилированный олигомер (II) – твердое вещество, очищенное перекристаллизацией из изопропилового спирта в виде белых

кристаллов, растворимо в полярных и частично в неполярных органических растворителях. В воде продукт разлагается на исходный компонент (I) и фосфорную кислоту.

Таким образом, нами была изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с трихлоридом фосфора, молярное соотношение которых соответственно равно 6:1. На основе данного соотношения получен олигомер (II), содержащий P–N связи.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 МГц в растворах DMSO-d_6 . Для ^1H ЯМР внутренний стандарт – ТМС, для ^{31}P ЯМР внутренний стандарт – фосфорная кислота H_3PO_4 80%.

ИК спектры записывали на приборе ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801).

Температура плавления веществ определена на приборе MP50 Melting Point System.

Контроль реакции и индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Silufol UV-254», пластинки детектировали парами йода и УФ лампой.

Синтез. Получение диазодифосфетидинового олигомера $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_{12}\text{P}_3\text{S}_6$ (II). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, в атмосфере азота поместили 12,2 г (0,069 моль) соединения (I) в сухом бензоле. Смесь нагревали до 50°C , после добавили 1 мл (0,012 моль) трихлорида фосфора, растворенного в сухом бензоле в соотношении 1:2. Реакционную смесь нагревали при 50°C в течение 5 часов. Образовавшееся кристаллическое соединение отфильтровывали, промывали бензолом и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход

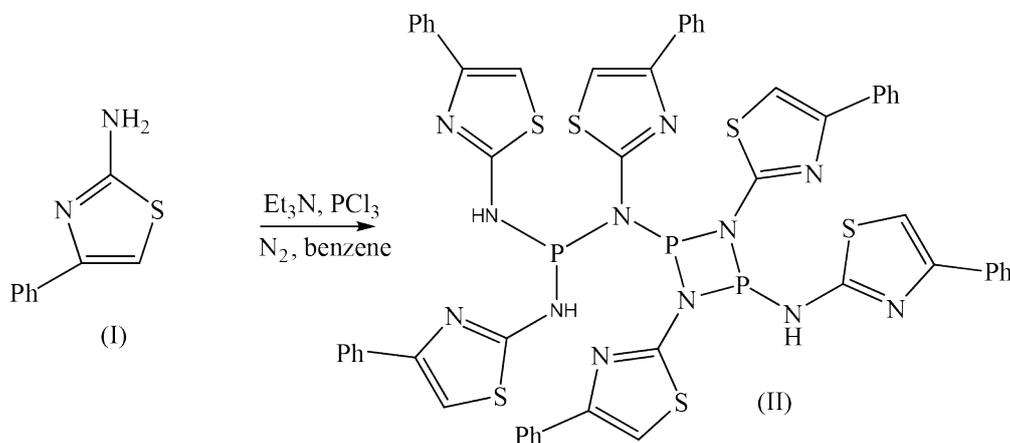


Схема 1. Получение диазодифосфетидинового олигомера (II)

(II) 7,61 г (58%), т.пл. 189–193 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1442, 1560 (C=C), 1680 (C=N), 3375 (N-H), 2622 (P-NH), 1225 (P-N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (DMSO- d_6): м 7,29–7,32, м 7,52–7,50, д 7,82

(24H, C_6H_5), с 7,41 (3H, NH), с 7,31 (6H, CH). Спектр ЯМР ^{31}P δ , м.д. (DMSO- d_6): с 4,46, 2,80, 1,27 (3P, P-N).

Список литературы

1. Alaghaz, Abdel-Nasser M.A. *New tetrachloro-cyclodiphosph (V) azane complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II): preparation, characterization, solid state electrical conductivity, and biological activity studies* / Abdel-Nasser M.A. Alaghaz, Salwa A.H. Elbohy // *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements*, 2008.– Vol.183.– №8.– P.2000–2019.
2. Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in water using in situ generated palladium (II) phosphazane complexes / M. Amini, A Tarassoli, S. Yousefi et al. // *Chinese chemical letters*, 2014.– Vol.45.– №28.– P.166–168.
3. *Synthesis and structural study of 2,4-disubstituted 1,3-diaryl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines* / H-J. Chen, R.C. Haltiwanger, T.G. Hill et al. // *Inorganic chemistry*, 1985.– Vol.24.– №26.– P.4725–4730.
4. *Synthesis of two new 1,3,2,4-diazadiphosphetidine-based phosphazane oligomers: [(PhNH)P₂(NPh)₂]₂NPh and [(PhNH)PNPhI₃]* / M.L. Thompson, A. Tarassoli, R.C. Haltiwanger et al. // *Inorganic Chemistry*, 1987.– Vol.26.– №5.– P.684–689.

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В.В. Подрезов, Е.В. Подрезова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

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

Анализ тенденций развития фундаментальных работ и технологий получения новых полимерных и композиционных материалов показывает, что традиционные методы синтеза полимеров – полимеризация и поликонденсация – во многом исчерпали себя и вероятность появления полимеров с характеристиками, существенно превосходящими достигнутый известный уровень, значительно уменьшилась. Третье общее направление получения полимеров – их модификация – ускоренно развивается в последние годы. Среди разнообразных способов модификации полимеров особенно перспективной в практическом и интересной в фундаментальных аспектах является ковалентная иммобилизация. Ковалентная иммобилизация биологически активных соединений на функционализированной поверхности биополимеров приобрела быстрый рост в последнее десятилетие в таких областях как биомедицина, текстиль, микроэлектроника, биопереработка и упаковка пищевых продуктов.

Первый шаг – это моделирование или выбор полимера с тем объемом свойств, которые необходимы для конечного использования. Матери-

альные свойства могут включать эластичность, происхождение (натуральное или синтетическое), проводимость, прочность, оптическая плотность и разлагаемость [1].

Из-за инертности большинства полимеров, они должны пройти предварительную функционализацию перед соединением с биологически активным соединением. Второй шаг необходим для оптимизации методов функционализации, для того чтобы ввести активные функциональные группы желаемого типа и в определенном количестве. Финальный этап заключается в ковалентном присоединении биологически активного соединения к функционализированной полимерной поверхности, через посредника как это необходимо. Биологически активные соединения могут быть как натуральными, так и синтетическими, и выступать в качестве соединений, которые будут катализировать, или вызывать определенный ответ в биологической системе.

В качестве биополимера в данном исследовании был выбран хитозан. Хитозан является мощным сорбентом природного происхожде-

ния, сорбирующая основа которого - хитин ракообразных.

Хитозан – аминсахар, производное линейного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно связанных β -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин.

Предполагается, что, модифицируя хитозан различными лигандами, можно получить новый лекарственный препарат, который будет являться одновременно и терапевтическим агентом, и средством ранней диагностики заболевания. Такой подход называется тераностика и используется в мире в настоящее время [2].

Для функционализации поверхности хитозана был выбран известный хелатирующий агент – иминодиуксусная кислота, которая образует прочные, стабильные и устойчивые комплексы с металлами Cu, Mn, Fe, Ni, Co [3, 4].

На первом этапе перед стояла задача получения метил 6-иодгексаноата. Для этого нами был изучен метод окислительного расще-

пления алифатических циклических кетонов. Полученный эфир применяли для получения диэтил-2,2,-(6-метокси-6-охогексилазанэдил) диацетат. Экспериментальным путем было выяснено, что для повышения выхода целевого продукта синтез необходимо проводить при нагревании до 85 °С в течение 72 часов в ацетонитриле. Ввиду того, что эфир получали с примесями исходных субстратов, необходимо было проводить дополнительную очистку. Для этой цели мы выбрали колоночную хроматографию на силикагеле. В качестве элюирующей системы была выбрана смесь гексан – этилацетат, постепенно повышая градиент последнего. Выход продукта составил 79 %.

Таким образом, была разработана простая методика получения диэтил-2,2,-(6-метокси-6-охогексилазанэдил)диацетата, который в дальнейшем будет использован как функционализирующий агент для модификации хитозана.

Список литературы

1. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография.– М.: Московский государственный университет печати, 2008.– 474с.
2. Ceulemans M., Vander Elst L. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015.– 36.– 4207–4216.
3. García-Raso Á., Cabot C., Matilla-Hernández A. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013.– 127.– 141–149.
4. Raymond C.R., Liu Z. // *Dalton Trans.*, 2014.– 43.– 1821–1828.

СИНТЕЗ НОВЫХ ω -ЗАМЕЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Е.В. Подрезова, В.В. Подрезов

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

В последнее время значительное развитие получила клиническая диагностика заболеваний человека с помощью введения в его организм радиоизотопов в индикаторных количествах. Эта область медицины называется ядерной медициной. Визуализация с помощью радиоизотопов включает в себя ряд методов получения изображения, отражающих распределение в организме меченных радионуклидами веществ. Эти вещества называются радиофармпрепаратами (РФП) и предназначены для наблюдения и оценки физиологических функций отдельных внутренних органов.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию новых РФП на основе комплексов ^{99m}Tc , ^{188}Re с различными лигандами. Применение технеция обусловлено его

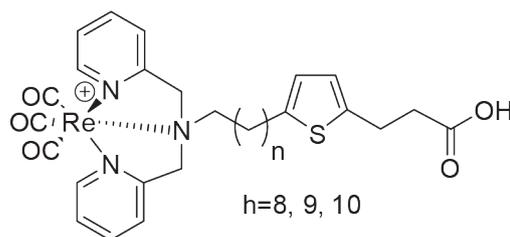


Рис. 1. РФП для визуализации миокарда

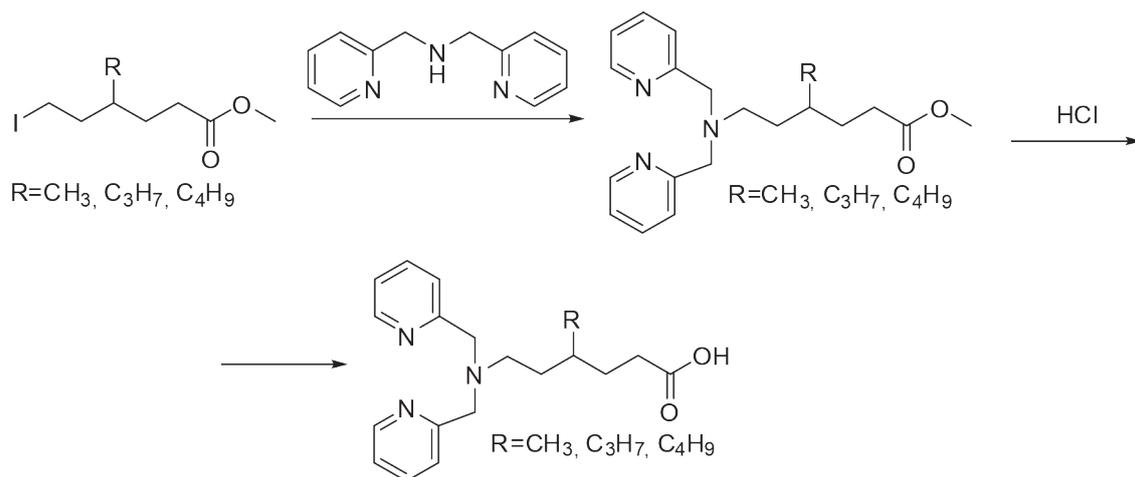


Рис. 2. Схема синтеза алифатических карбоновых кислот

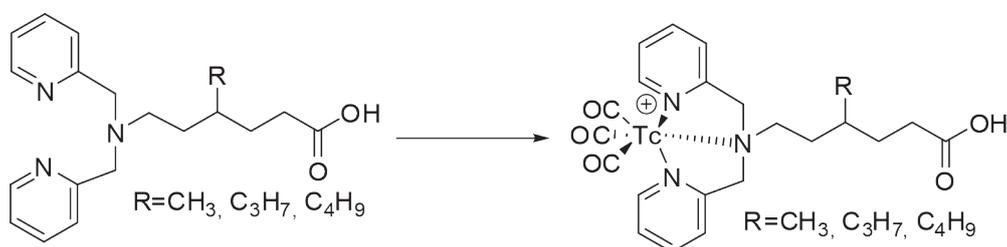


Рис. 3. Схема радиохимического синтеза

уникальными свойствами и благоприятными ядерно-физическими характеристиками его основного изотопа ^{99m}Tc: относительно короткий период полураспада – 6,02 ч. и низкая энергия гамма-излучения [1].

Известно, что ^{99m}Tc-меченные алифатических карбоновые кислоты широко применяются для диагностики сердечнососудистых заболеваний в частности для визуализации миокарда [2, 3].

Данная работа является продолжением работы по разработке и оптимизации синтеза хелатирующего агента из циклических алифатических кетонов под действием пероксида водорода в

присутствии иода и катализатора хлорида меди. Из ранее синтезированных иодсодержащих эфиров [4] получены алифатические разветвленные карбоновые кислоты с высокими выходами, не требующие дополнительной очистки. (рисунок 2)

Синтезированные вещества переданы в НИ ТПУ лабораторию №31 ядерного реактора для связывания с технецием-99м (рисунок 3).

Полученные меченные соединения получают с высокими выходами и радиохимической чистотой, которые будут протестированы *in vitro* и *in vivo*.

Список литературы

- 1) *Technetium-99m radiopharmaceuticals: manufacture of kits.* – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2008. – 189p.
- 2) Bartholom M.D., Vortherms A.R., Hillier, Ploier B., Joyal J., Babich J., Doyle R.P., Zubieta J. // *ChemMedChem.*, 2010. – 5. – 1513–1529.
- 3) Xue Q., Wang H., Liu J., Wang D., Zhang H. // *J Radioanal Nucl Chem.*, 2016. – 310. – 1181–1194.
- 4) Юсубов М.С., Жданкин В.В., Ларькина М.С., Дрыгунова Л.А. Способ получения ω-иодалифатических карбоновых кислот и их эфиров. Патент РФ №2012136163/04, 2013.

ДИАЗОТИРОВАНИЕ-ИОДИРОВАНИЕ N-ОКСИДИРОВАННЫХ АМИНОГЕТЕРОЦИКЛОВ

Е.В. Романенко, А.А. Чудинов
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

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

Иод содержащие гетероциклы представляют значительный интерес для органического синтеза. Они могут быть использованы в синтезе мономеров для современных полимерных материалов, лигандов для металлокомплексного катализа [1, 2] биологически активных веществ [3], а так же как полупродукты в реакциях C–C сочетания [2, 4].

Методы синтеза иодгетероциклов весьма ограничены. В настоящее время существует несколько принципиальных подходов для введения иода в молекулу гетероцикла – электрофильное иодирование, ипсо-замещение хлора или брома на иод или иододебромирование через предварительное металлизирование [5].

Одним из методов получения иодгетероциклов является реакция диазотирования-иодирования – синтетический прием, включающий последовательное диазотирование аминогетероцикла и замена диазо-группы на галоген. Однако синтез электрондефицитных иодгетероциклов значительно затруднен. Так, например, синтез иодгетероцикла из 3-аминопиридина посредством реакции диазотирования-иодирования проходит сравнительно легко. Тогда как, 2- и

4-аминопиридины, мало реакционноспособны в указанных превращениях в следствие дезактивирующего влияния протонированной формы пиридинового кольца [6].

В процессе исследования реакций диазотирования-иодирования, были рассмотрены и подобраны различные условия, в которых реакция протекает наиболее успешно. Так была предложена следующая схема синтеза (схема 1).

В последствии было предложено проводить реакцию диазотирования-иодирования с предварительным N-оксидированием аминопиридинов. Этот способ основан на способности N-оксидов влиять на распределение электронной плотности в цикле и увеличивать реакционную способность гетероциклов в реакциях замещения.

Реакция диазотирования-иодирования N-оксидированных аминопиридинов протекает в тех же условиях (схема 2).

Таким образом, была разработана новая методика диазотирования-иодирования с предварительным N-оксидированием в присутствии бутил нитрита и трифторметансульфокислоты в системе уксусная кислота/тетрагидрафур.

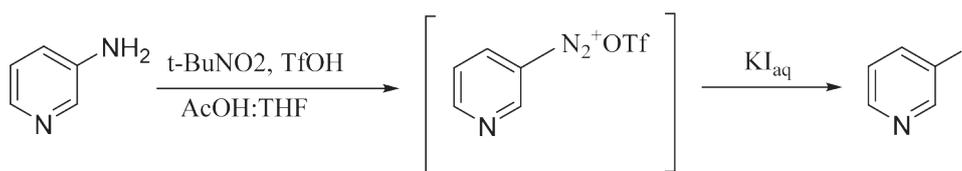


Схема 1.

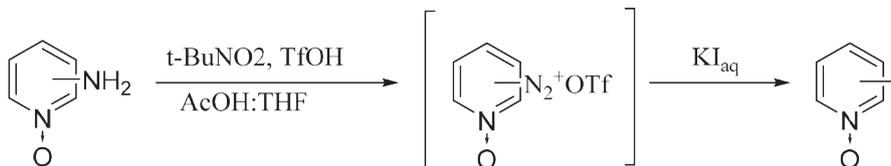


Схема 2.

Список литературы

1. F.G. Njoroge, B. Vibulbhan, D.F. Rane, W.R. Bishop, J. Petrin, R. Patton, M.S. Bryant et al. // *J. Med. Chem.*, 1997. – №40. – P.4290–4301.
2. H. Abe, H. Machiguchi, S. Matsumoto, M. Inouye // *J. Org. Chem.*, 2008. – №73(12). – P.4650–4661.
3. X. Lu, J.L. Petersen, K.K. Wang // *J. Org. Chem.*, 2002. – №67. – P.5412–5415.

4. Handy S.T., Wilson T., Muth A. // *J. Org. Chem.*, 2007. – №72. – P.8496–8500.
 5. Corcoran R.C., Bang S.H. // *Tetrahedron Lett.*, 1990. – №31. – №47. – P.6757–6758.
 6. Suzuki H., Nonoyama N. // *Tetrahedron Lett.*, 1998. – №39. – №25. – P.4533–4536.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Д.А. Романова, Е.В. Степанова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.В. Степанова

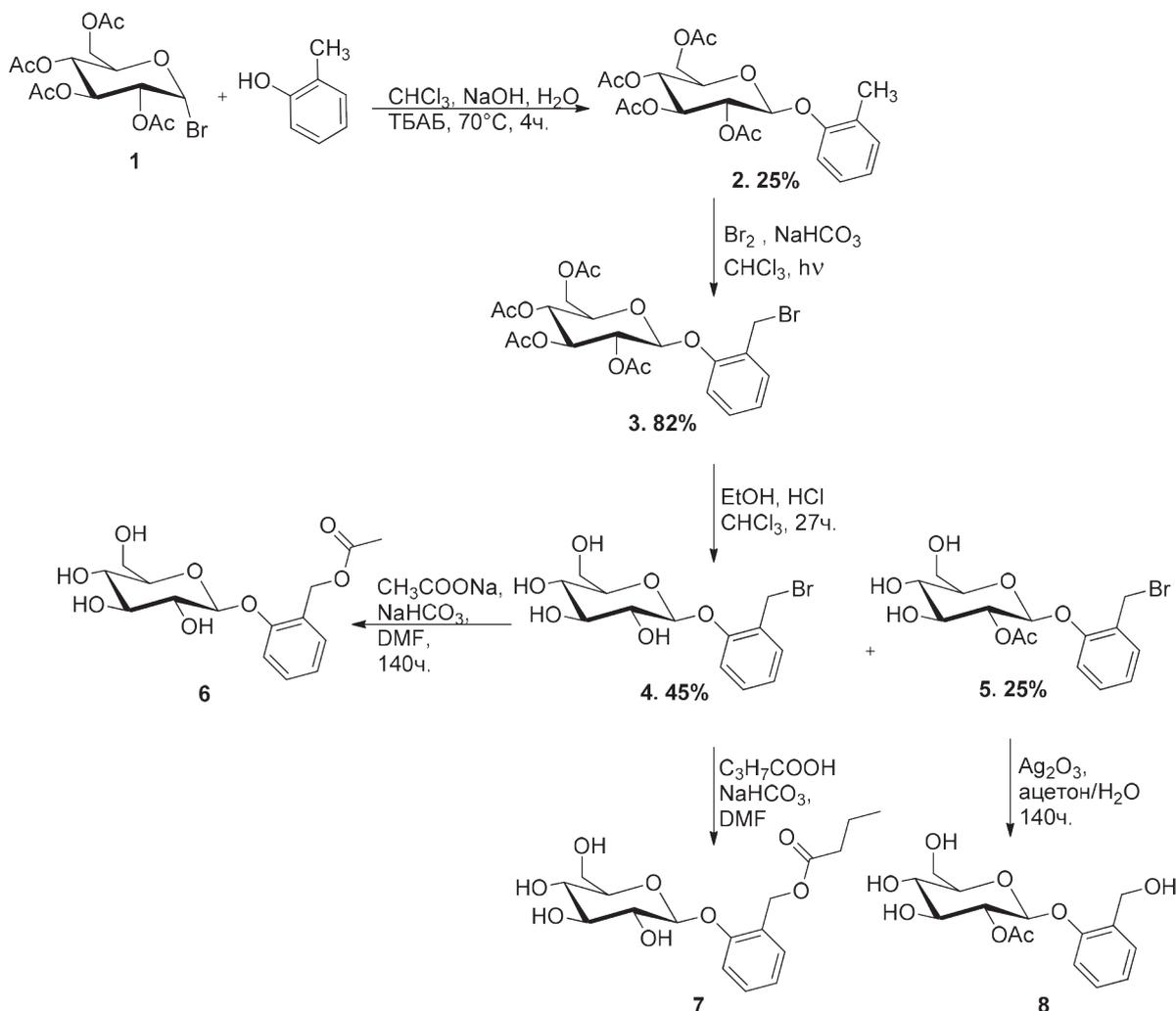
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, da.romanova.93@gmail.com

Осина обыкновенная обладает большим спектром полезных веществ, на ее основе изготавливаются масса средств, которые обладают противовоспалительными, жаропонижающими и мочегонными качествами. Такие полезные свойства осине придает набор различных фенолгликозидов, основных биологически активных ее компонентов [1].

Наиболее распространенным среди фенолгликозидов является салицин. Благодаря своим

антиоксидантным и противовоспалительным свойствам, салицин находит широкое применение в медицине: используется как индивидуальный фармпрепарат, так и в виде экстрактов [2].

Как известно, введение галогенов в фармпрепараты может значительно увеличивать и изменять биологическую активность [3]. Но и введение других функциональных групп играет не менее важную роль в изменении биологической активности соединений, так, например, сали-



цин послужил прототипом для создания первого синтетического противовоспалительного препарата – ацетилсалициловой кислоты, который обладает жаропонижающими и болеутоляющими свойствами. Поэтому целью нашей работы является получение бромпроизводного салицина с последующим замещением брома на другие функциональные группы, например, алифатические кислоты. Это становится возможным с применением селективной системы для снятия ацетильных групп [4]. Результатом нашей работы было замещение брома на ацетокси группу, гидроксильную (с созданием 2-ацетилсалицина 8) и бутирокси группу.

Получение таких ацил-производных 6 и 7 мы осуществляли, начиная из ацетобромглю-

козы 1, после чего провели гликозилирование о-крезола с использованием катализатора фазового переноса тетрабутил аммоний бисульфата в двухфазной системе. Затем полученный гликозид 2 бромировали радикально на свету, с получением монобромпроизводного 3. Далее проводили удаление ацетильных групп, получив бром-салицин 4. Затем проводили реакции замещения брома на другие функциональные группы. В первом случае провели реакцию с гликозидом 4 в ДМФА с ацетатом натрия, тем самым заместили бром на ацетильную группу с получением вещества 6. Во втором случае, при таких же условиях, провели замещение брома на остаток масляной кислоты с получением вещества 7.

Список литературы

1. Setty A.R., Sigal L.H. *Herbal medications commonly used in the practice of rheumatology: mechanisms of action, efficacy, and side effects* // *Semin Arthritis Rheum*, 2005.– №34.– P.773.
2. Lee H.S. et.al. *Bull Kor Chem Soc*, 2012.– 33(9).– 3004.
3. Галкина И.В. *Основы химии биологически активных веществ. Учеб. Пособие / Казань, 2009.– 151с.*
4. Stepanova E.V., et.al. *Carbohydr. Res.*, 2014.– 388.– 105.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АМИНОПИРИДИНОВ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИЮ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И С–С СОЧЕТАНИЯ ПО ТИПУ ХЕКА

А.Н. Санжиев, А.Ж. Касанова
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mr.nuts1993@gmail.com

Одной из старейших реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами палладия, является взаимодействие алкенов с органическими галогенидами, разработанная и изученная американским ученым Р. Хеком [1, 2].

Среди традиционно легко замещающихся групп диазо-группа признана лидером, что обуславливает повсеместное использование солей диазония в качестве электрофилов, в том числе и в реакциях С–С сочетания по типу Хека.

В литературе почти нет данных о вступлении гетероциклических солей диазония, в частности π -дефицитных солей диазония аминопиридинов, в палладий катализируемые реакции С–С сочетания. Это обусловлено тем, что аминопиридины и аминохинолины почти не диазотируются или диазотируются с образованием крайне неустойчивых солей диазония.

Известно, что сульфонатные противоионы лучше стабилизируют диазоний катион: арендиазоний тозилаты [3], арендиазоний трифлаты [4], арендиазоний камфораты [5]. Но в случае диазонирования аминопиридинов единственными продуктами являются соответствующие эфиры сульфокислот (пиридилтозилаты [6], пиридилтрифлаты [7]).

Мы впервые показали, что взаимодействие пиридин-3-диазоний камфорсульфоната со стиролом в этаноле протекает с образованием 3-этоксипиридина и пиридин-3-илкамфоросульффоната (схема 1).

Замена этанола на ДМСО позволила получить целевой продукт в следовых количествах и основным продуктом реакции был пиридин-3-илкамфоросульффонат. Известно, что сульфонатные группы (тозилаты, трифлаты) яв-



Схема 1.

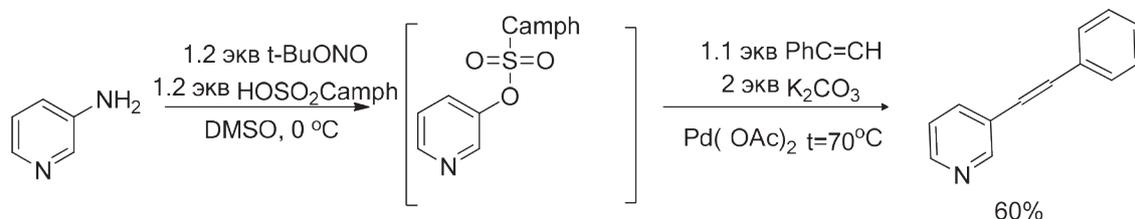


Схема 2.

ляются хорошо уходящими группами наряду с галогенами [8].

Мы впервые предлагаем удобный одностадийный метод синтеза 3-стирилпиридина через последовательное диазотирование-С-С сочетание 3-аминопиридина под действием системы $t\text{-BuONO}/\text{HOSO}_2\text{Camph}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в

ДМСО через промежуточное образование пиридилкамфорсульфоната (схема 2).

Таким образом, нами разработана методика функционализации 3-аминопиридина в системе $t\text{-BuONO}/\text{HOSO}_2\text{Camph}/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{ДМСО}/\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{стирол}$. Реакция протекает в мягких условиях с хорошим выходом.

Список литературы

1. Heck R.F., Nolley J.P., Jr. // *J. Org. Chem.*, 1972.– 37.– 2320.
2. Heck R.F. // *Org. React.*, 1982.– 27.– 345–390.
3. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A. at all. // *Org. Lett.*, 2008.– 10.– 3961.
4. Picherit C., Wagner F., Uguen D. // *Tetrahedron Letters*, 2004.– 45.– 2579.
5. Vajpayee V. et all. // *Tetrahedron*, 2013.– 60.– 3511.
6. Goossen L., Rodriguez N., Lange P., Linder C. // *Angewandte Chemie – International Edition*, 2010.– 49.– 1111.
7. Krasnokutskaya E.A., Kassanova A.Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. *Tetrahedron Lett.*, 2014.– 55.– 3771.
8. Смит В.А., Дильман А.Д. *Основы современного органического синтеза.*– Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.– 735с.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ АНАЛОГОВ ИНТЕРЛЕЙКИНА-4

Д.М. Сваровская, К.С. Станкевич

Научные руководители – д.х.н., профессор А.И. Хлебников; д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, da-56789@mail.ru

Интерлейкин-4 (ИЛ4) является многофункциональным цитокином, секретлируемым Th2-клетками, тучными клетками, эозинофилами и др. [1]. На молекулярном уровне ИЛ4 способствует развитию таких болезней, как артрит, атопический дерматит и др. [1]. С другой стороны, ИЛ4 обладает сильным противовоспалительным

эффектом [2]. Таким образом, возможно управлять реакциями иммунной системы человека за счет как ингибирования, так и направленного стимулирования секреции ИЛ4. Поэтому дизайн и синтез подобных аналогов является актуальной задачей. Нами был проведен рациональный *de novo* дизайн малых синтетических аналогов

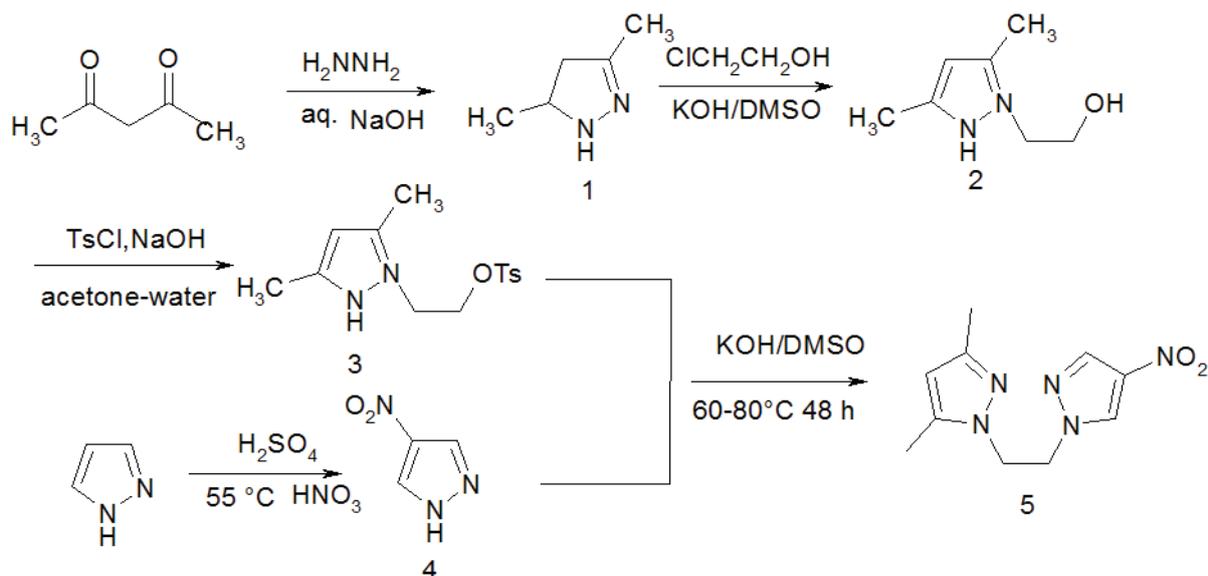


Схема 1.

IL4, и выявлены соединения-кандидаты, имеющие энергию связывания с ключевым сайтом рецептора, близкую к теоретическому минимуму. Было обнаружено, что одним из скаффолдов, перспективных для функционализации, является пиразол.

Целью данной работы было получение несимметрично замещенных производных азотсодержащих гетероциклов в качестве предшественников синтетических аналогов IL4.

3,5-диметилпиразол (2) был получен реакцией гидразинсульфата (1) с ацетилацетоном в присутствии водной щелочи [3].

1-(2-гидроксиэтил)-3,5-диметилпиразол (3) получали реакцией 3,5-диметилпиразола с 2-хлорэтанолом в суперосновной среде KOH/DMCO [4]. В этой процедуре не используются токсичные растворители, дорогие реагенты или катализаторы. Выход готового продукта составил 80%.

Для тозилрования 1-(2-гидроксиэтил)-3,5-диметилпиразола была использована система ацетон:вода в присутствии щёлочи.

Данный метод позволяет в мягких условиях получить 1-(2-тозилоксиэтил)-3,5-диметилпиразол (4) с хорошим выходом 85% [5]. Данное соединение является предшественником несимметрично замещённого соединения с пиразольным скаффолдом.

Получение 4-нитропиразола проводилось классическим способом с использованием нитрующей смеси (H_2SO_4/HNO_3). Нитропроизводное пиразола может быть использовано в качестве второго компонента для синтеза несимметрично замещённого соединения с пиразольным скаффолдом.

1-(4-нитропиразол-1-ил)-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этан (схема 5.3) был получен реакцией конденсации 1-(2-тозилоксиэтил)-3,5-диметилпиразола и 4-нитропиразола в суперосновной среде ДМСО-КОН [4]. Выход готового продукта 70%.

Таким образом, нами было получено несимметричное соединение, которое может быть перспективным аналогом интерлейкина-4.

Список литературы

1. May R.D., Fung M., *Strategies targeting the IL-4/IL-13 axes in disease // Cytokine.*, 75 (2015).– 89–116. doi:10.1016/j.cyto.2015.05.018.
2. Sridharan R., Cameron A.R., Kelly D.J., Kearney C.J., O'Brien F.J. *Biomaterial based modulation of macrophage polarization: a review and suggested design principles // Mater. Today.* (2015).– 18. S313–325. doi:10.1016/j.mat-tod.2015.01.019.
3. Wiley R.H., Hexner Peter E., *3,5-DIMETHYLPYRAZOLE // Organic Syntheses, (1963).– Coll.– Vol.4.– P.351.*
4. Ахмеджанов Р.Р., Набока О.И., Шилов В.В., Хлебников А.И., Новожеева Т.П., Саратиков А.С.. *Спектральное исследование комплексов микросотального цитохрома р-450 печени с производными имидазола, бензотриазола, феноксазина и дифениламина // Химико-фар-*

мацевтический журнал, 2000.– Т.34.– №1.– С.38–42.

5. Potapov A.S., Chernova N.P., Ogorodniko V.D.,

Petrenko T.V. Khlebnikov A. I. Synthesis and oxidation of some azole-containing thioethers. // Beilstein J. Org. Chem. (2011).– 7. S1526–1532.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЗАМЕНЫ БЕНЗАЛЬДЕГИДА НА ЕГО АЦЕТАЛЬ (2-ФЕНИЛ-1,3-ДИОКСАЛАН) В РЕАКЦИЯХ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С.П. Сидельникова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sveta17sp@mail.ru

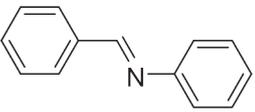
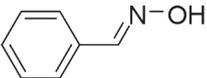
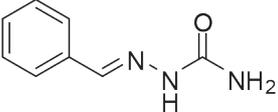
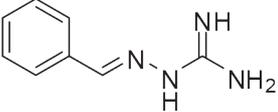
Известно что, реакции нуклеофильного присоединения азотсодержащих соединений к ароматическим альдегидам используются в синтезе биологически активных веществ [1, 2]. Однако при хранении альдегидов образуются различные примеси, связанные, чаще всего, с процессами их окисления. Напротив, большинство ацеталей альдегидов являются вполне устойчивыми соединениями [3], поэтому их применение вместо

малоустойчивых альдегидов в реакции с азотсодержащими соединениями позволит получать более качественные целевые продукты.

Мы апробировали возможность использования 2-фенил-1,3-диоксалана **1** в реакциях образования соответствующих азометиннов **3a-d** в условиях, способствующих протеканию его кислотного гидролиза *in situ* (таблица 1, метод 1).

Очевидно, что результат реакции получения

Таблица 1. Получение азометиннов

З	Продукт	Катализатор	Время реакции, ч.	Выход, %	
				Метод 1	Метод 2
a		p-TsOH	1	85	65
		CCl ₃ COOH	1	84	60
b		p-TsOH	1	86	59
		CCl ₃ COOH	1	74	56
c		p-TsOH	0,3	78	51
		CCl ₃ COOH	0,5	60	51
		H ₂ SO ₄	0,3	75	76
d		p-TsOH	1	45	41
		CCl ₃ COOH	–	–	–
		H ₂ SO ₄	1	52	49

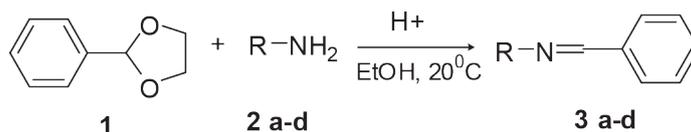


Схема 1. Получение азометиннов из 2-фенил-1,3-диоксалана

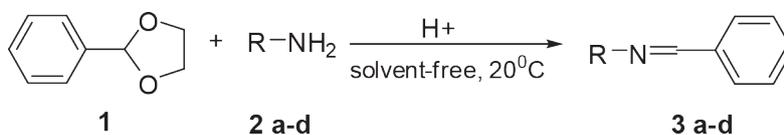


Схема 2. Получение азометиннов в условиях "solvent-free"

азометинов 3a-d будет зависеть от качества гидролиза 2-фенил-1,3-диоксалана 1. Поэтому в синтезе продуктов 3a-d использовались относительно сильные органические кислоты (трихлоруксусная, *p*-толуолсульфокислота) и H_2SO_4 . Наибольшие выходы продуктов 3a-d были получены в случае *p*-толуолсульфокислоты.

Мы апробировали возможность проведения реакции с 2-фенил-1,3-диоксаланом 1 в условиях "*solvent-free*", что также привело к образованию азометинов 3a-d (таблица 1, метод 2).

Таким образом, мы показали, что 2-фе-

нил-1,3-диоксалан можно использовать в реакциях нуклеофильного присоединения вместо бензальдегида. Предлагаемые нами методы 1, 2 имеют ряд достоинств:

1. Использование 2-фенил-1,3-диоксалан без предварительного гидролиза до бензальдегида;
2. Осуществление процесса при комнатной температуре и в течение непродолжительного времени;
3. Проведение синтеза в условиях "*solvent-free*" (метод 2).

Список литературы

1. Niu P., Kang J., Tian X., Song L., Liu H., Wu J., Yu W., Chang J. // *J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.80.– P.1018–1024.
2. Мухаметжанова С.К., Штрыкова В.В., Куксёнок В.Ю., Филимонов В.Д. // *Известия высших учебных заведений*, 2014.– Т.57.– №11.– С.78–80.
3. Smith M.B., March J. *March's Advanced organic chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2001.– 2357p.

СИНТЕЗ ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

Н.А. Соболев

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, soboll2016@mail.ru

Химия гетероциклических соединений сейчас становится всё более популярной. Эти соединения широко распространены в природе и являются важной составляющей природных соединений. Они входят в состав алкалоидов, хлорофилла, нуклеиновых кислот.

Аминопиразолы – это гетероциклическое соединение, которое широко применяется на практике, так как их производные являются основой распространенных лекарственных средств (анальгин, антипирин), используемых как анальгетики и жаропонижающие средства [1].

Пиразол и его производные очень интересные гетероциклические соединения с широкой биологической активностью. В частности, производные 3-аминопиразола были представлены

как стабилизаторы структуры белка β -лист [2].

В данной работе осуществляется синтез диаминопроизводных бис(пиразолил-1-ил)алканов из соответствующих нитропроизводных бис(пиразолил-1-ил)алканов. Диамины могут служить мономерами в реакциях поликонденсации. Также они могут проявлять биологическую активность.

В ходе работы проведён синтез диаминонитропроизводных по следующей методике. Использовали восстановление с помощью палладия на активированном угле в атмосфере водорода. Так как необходимое количество водорода отсутствовало, возникла необходимость генерировать его химическим путем, а именно с помощью взаимодействия цинка с серной кис-

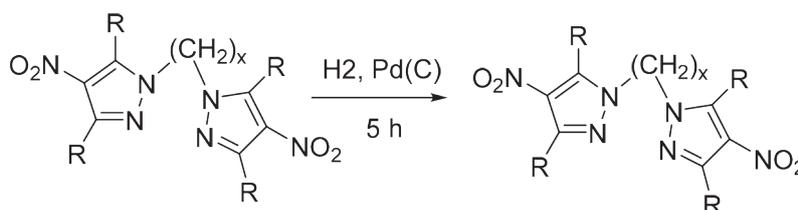
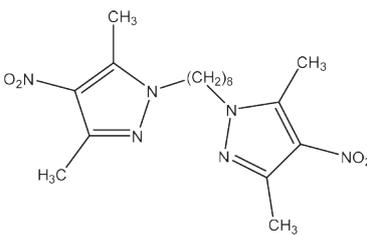
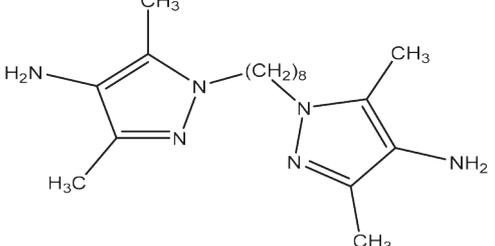


Рис. 1. Схема синтеза аминопроизводных бисалканов

Таблица 1. Выходы продуктов нитрования

Субстрат	Продукт	Выход	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
		14,1 %	244

лотой. Была попытка синтезировать водород в аппарате Киппа, но реакция не прошла. Возможная причина данного явления в том, что просто не хватило давления для подачи водорода в нужном количестве. Перед запуском водорода через реакционную колбу пропустили инертный газ (азот или аргон), чтобы исключить возможность образования гремучей смеси (смеси водорода и кислорода). Общая схема синтеза представлена ниже:

Использувавшиеся субстраты, полученные продукты и выходы реакций приведены в таблице 1.

На данном этапе выделен 1,8-Бис(3,5-дими-

тил-4-аминопиразол-1-ил)октан. Правда, выход данного продукта оказался невелик, что связано с адсорбцией продукта на угле. Возникла необходимость дальнейшей обработки угля с целью повышения выхода реакции.

Таким образом, в ходе данной работы был получен и выделен 1,8-Бис(3,5-диметил-4-аминопиразол-1-ил)октан. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью системы ГХ-МС и ТСХ. Структура его была подтверждена методом спектроскопии ЯМР.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект номер 15-13-10023.

Список литературы

1. Данилов Е.А. Введение в химию и технологию химико-фармацевтических препаратов, 2002. – С.284.
2. Kirsten C.N., Schrader T.H. Intermolecular

β -Sheet Stabilization with aminopyrazoles // Am. Chem. Soc., 1997. – Vol.119(50). – P.12061–12068.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 11Н–ИНДЕНО[1,2-В]ХИНОКСАЛИН ОКСИМА

К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nksa94@mail.ru

Ишемическая болезнь сердца в настоящее время является одним из распространенных заболеваний, поэтому разработка противотромбных препаратов является актуальной. Основной причиной ишемии является недостаток кислорода, который возникает вследствие поражения коронарных артерий. Было изучено, что 11Н–индено[1,2-в]хиноксалин оксим и его натриевая соль, способны уменьшить последствия инсульта и снизить риск развития заболевания. Действие 11Н–индено[1,2-в]хиноксалин оксима заключается в том, что он насыщает кровь ок-

сидом азота, который участвует в регулировании расширения кровеносных сосудов. Так же было обнаружено, что данные соединения являются эффективными и специфическими ингибиторами и могут рассматриваться как базовые соединения для разработки противовоспалительных препаратов [1].

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза 11Н–индено[1,2-в]хиноксалина и дальнейшая разработка новых производных данного оксима с улучшенной биодоступностью и противовоспалительным действием.

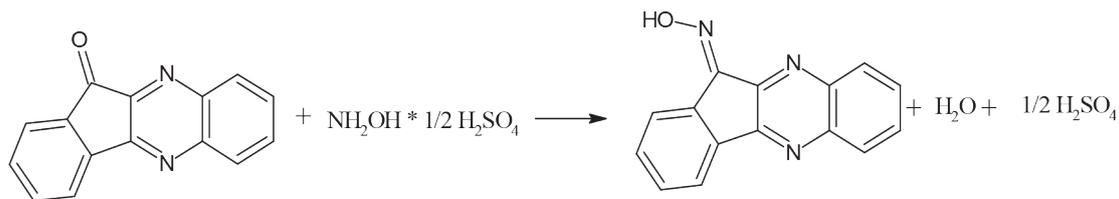


Рис. 1. Схема взаимодействия 11Н-индено[1,2-в]хиноксалинона с гидроксиламином сернокислым

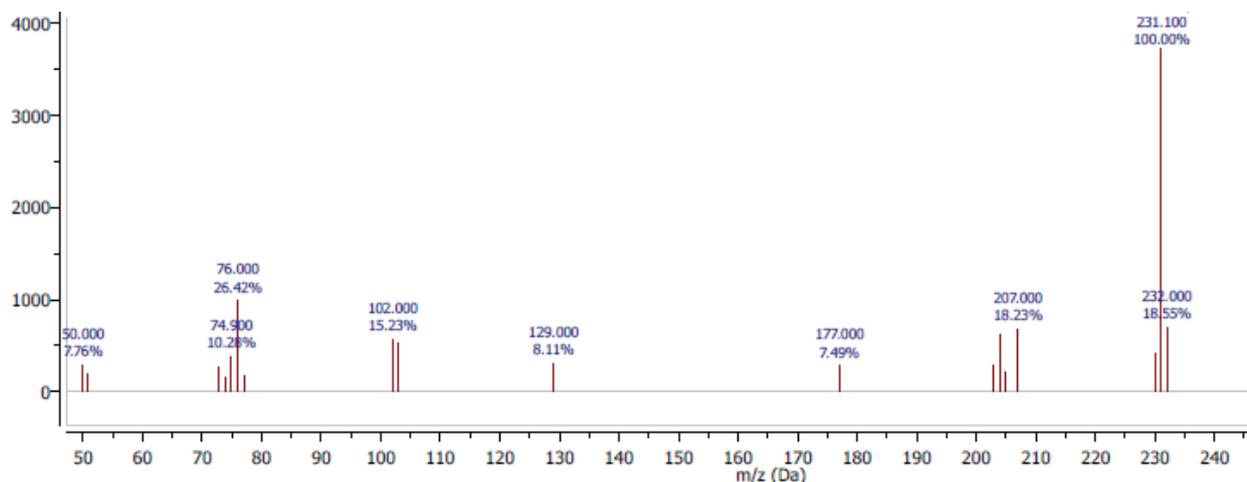


Рис. 2. Масс-спектр 11Н-индено[1,2-в]хиноксалина после перекристаллизации

В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещалась смесь из 1,16 г (5 ммоль) 11Н-индено[1,2-в]хиноксалинона и 2,05 г (25 ммоль) гидроксилamina сернокислого, далее добавлялся этиловый спирт объемом 40 мл. Смесь нагревалась до 140 °С при перемешивании на магнитной мешалке (450 об/с) в течение 24 часов. Конечный продукт представлял собой белые кристаллы [2].

Схема реакции взаимодействия 11Н-индено[1,2-в]хиноксалинона с гидроксиламином сернокислым показана на рисунке 1.

Далее полученная смесь охлаждалась и подвергалась обработке дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего гидроксилamina сернокислого. Для более полного удаления последнего смесь необходимо выдержать в воде в течение часа. Далее полученный осадок

отфильтровывался на фильтре Шотта. Химический выход реакции составил 96%.

Для полного удаления примесей полученный оксим очищался перекристаллизацией в этиловом спирте. Очищенный оксим отфильтровывался на бумажном фильтре «Синяя лента» и сушился на воздухе. Очищенный продукт был однозначно диагностирован методом ГХ-МС (газовая хроматография масс-спектрометрия).

Масс-спектр очищенного 11Н-индено[1,2-в]хиноксалина представлен на рисунке 2.

Таким образом, проведение синтеза при 140 °С в течение 24 часов обеспечивает выход конечного продукта 96%. Так же на основе полученного масс-спектра было замечено, что очистка с помощью перекристаллизации соединения значительно уменьшает количество примесей в полученном 11Н-индено[1,2-в]хиноксалине.

Список литературы

1. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Khlebnikov A.I. and etc // *Molecular Pharmacology*, 2012.– №81.– P.832–845.
2. Tseng C.-H., Chen Y.-R., Tzeng C.-C., and etc. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2016.– №108.– P.258–273.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОСИНЫ ДРОЖАЩЕЙ МЕТОДОМ ГХ-МС И ГХ-ПИД

А.А. Степанова, М.Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, stepanova-sasha00@mail.ru

Осина (*Populus tremula*) издавна считается целебным растением, обладающим широким спектром фармакологической активности. В народной медицине осина используется как противовоспалительное, жаропонижающее и болеутоляющее средство, а также отмечена противоопухотворная активность [1, 2].

Известно, что основными соединениями коры осины являются фенолгликозиды (рис. 1), такие как салицин и его производные, тремулацин, популин, тремулоидин и др [1, 3].

Компоненты спиртового экстракта коры осины были проанализированы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС) в виде триметилсилильных производных и в виде ацелированных производных. Идентификацию веществ осуществляли путем сравнения масс-спектров веществ с известными веществами, а также по временам удерживания со стандартными соединениями, полученными синтетически по известным методикам [4–6].

Соединения, обнаруженные в составе коры осины: бензиловый спирт, 1,2-циклогександиол, пирокатехин, гидрохинон, салициловый спирт, ванилиновый спирт, азелаиновая кислота, бензойная кислота, 3,4-дигидроксибензойная кислота, салициловая кислота, феруловая кислота, коричная кислота, 4-гидроксибензойная кислота,

4-гидроксикоричная кислота, кофейная кислота, бензиловый эфир 2,4-дигидроксибензойной кислоты, салирепозид (1), салицин (2), популин (3), тремулоидин (4), салирепин (5), тремулацин (6), трихокарпин (7).

Однако, в литературе недостаточно освещена тема количественного определения веществ, содержащихся в коре осины. Таким образом, был подобран метод, позволяющий определить количественное содержание компонентов в экстракте.

Методом внутреннего стандарта на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) были определены концентрации некоторых фенолгликозидов, содержащихся в экстракте. В качестве внутреннего стандарта был использован галактозид о-крезола, отсутствующий в коре осины. Также, было рассчитано процентное содержание интересующих нас гликозидов.

В результате экстрагирования коры осины спиртом было извлечено 19% экстрактивных веществ. Содержание в экстракте исследуемых фенолгликозидов оказалось следующим: трихокарпина – $1,8 \pm 0,14\%$, салирепозид – $0,89 \pm 0,009\%$, салицина – $1 \pm 0,02\%$, салирепина – $1,15 \pm 0,04\%$.

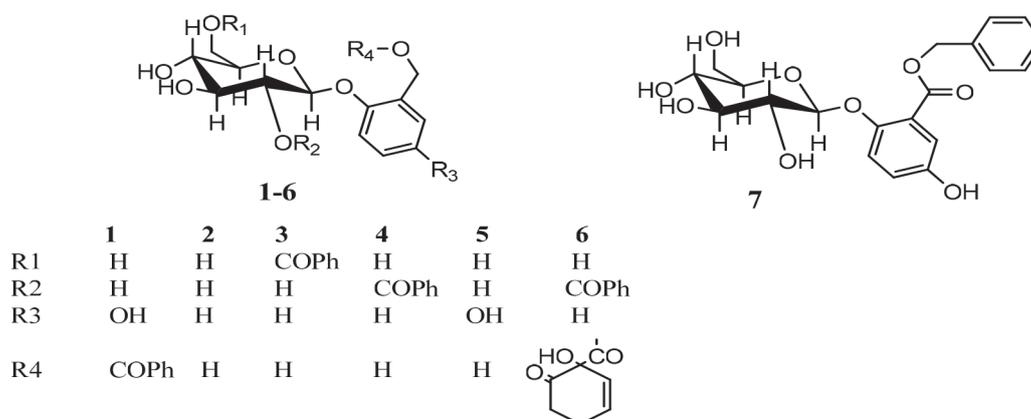


Рис. 1. Фенолгликозиды *Populus tremula*

Список литературы

1. Р. Шайбакова. Применение экстрактов коры осины. [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: <http://www.shaybakova.com/chloksil.htm>, свободный. Загл. с экрана.
2. Болтарович З.Е. Народна медицина українців. – К.: Наук. Думка, 1990. – 230с.
3. Van Hoof J. Torre J. Corthout L.A. // J. Nat. Prod, 1989. – Vol.2. – №4. – P.875–878.
4. Elena V. Stepanova, Maxim L. Belyanin, Victor D. Filimonov. Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin, and arbutin // Carbohydrate Research, 2014. – Vol.388. – P.105–111.
5. Maxim L. Belyanin, Elena V. Stepanova, Vladimir D. Ogorodnikov. First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family Salicaceae // Carbohydrate Research, 2012. – Vol.363. – P.66–72.
6. E.V. Stepanova, M.L. Belyanin. Natural Phenolglycoside Trichocarpin: Synthesis and Identification in Populus tremula bark // Siberian winter conference "Current topics in organic chemistry": Book of Abstracts. – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, 2015. – P.195.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ – ПРОИЗВОДНЫХ 4-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Е.Г. Сухорукова, Н.А. Щербакова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

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

Соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое применение в качестве нетоксичных и селективных реагентов в органическом синтезе [1]. СПИ являются альтернативой токсичным окислителям на основе тяжелых металлов и дорогостоящим органо-металлическим катализаторам. Так же, соединения иода (III) с двумя углеродными лигандами обладают свойствами, сходными со свойствами комплексов Hg, Pb и Pd, и могут использоваться в реакциях, аналогичных реакциям катализируемым металлами [2]. Поскольку использование переходных металлов в органическом синтезе имеет ряд недостатков, таких как стоимость, токсичность и ограниченность в фармацевтических продуктах, интерес к реакциям с иодом (III) в последнее время значительно вырос [2].

Диарилиодониевые соли являются наиболее известными соединениями этого класса. Из-за высокой элеткродефицитности и способности к элиминированию диарилиодониевые соли выступают в качестве универсальных арилирующих агентов с различными нуклеофилами.

Диарилиодониевые соли – это устойчивые к воздуху и влаге вещества, известные с 1894 года [3]. Структура данных соединений состоит из двух арильных компонентов, положительно заряженного атома иода и аниона X (рисунок 1).

Диарилиодониевые соли с галогенидными

анионами мало растворимы во многих органических растворителях, тогда как соли трифлата и тетрафторбораты обладают лучшей растворимостью.

Способы синтеза диарилиодониевых солей обычно включают две или три стадии с начальным окислением арилодида до иода (III), далее – лиганд с ареном или металлоорганическим реагентом. Во многих случаях необходим последующий анионообменный этап.

Целью данной работы было получить новый класс диарилиодониевых солей – сульфосодержащих диарилиодониевых солей с использованием окислительной системы на основе Oxone® и серной кислоты, ниже представлена общая схема синтеза (рисунок 2).

На первой стадии производилось введение сульфо-группы в субстрат – иодбензол посредством сульфирования концентрированной серной кислотой при 60 °С. Полученная 4-иодбензолсульфокислота (ИБСК) подвергалась окислению реагентом Oxone® в среде серной

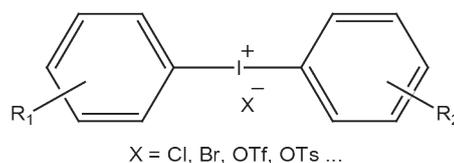


Рис. 1. Общая структурная формула диарилиодониевых солей

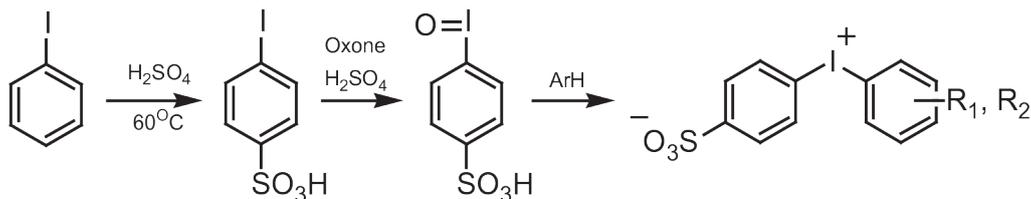


Рис. 2. Общая схема синтеза

кислоты до иодозильного продукта (продукта иода (III)). Далее добавляли арильный реагент для проведения реакции сочетания. Продуктами реакции являлись диарилиодониевые соли, содержащие в своем составе сульфогруппу.

Синтезированы следующие продукты:

$R_1 = \text{H}; R_2 = \text{Cl}$ (выход 97%)	$R_1 = \text{H}; R_2 = \text{CH}_3$ (выход 55%)
$R_1 = \text{H}; R_2 = \text{Br}$ (выход 84%)	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ (выход 60%)
$R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}$ (выход 58%)	

Структура полученных продуктов подтверждена спектроскопией ЯМР ^1H .

Данный синтез проводили в одном объеме без выделения промежуточных продуктов, а конечный целевой продукт выделяли добавлением воды в реакционную массу. Полученные сульфопроизводные диарилиодониевых солей выгодно отличаются от уже известных солей тем, что имеют уникальную полимераналогичную структуру и будут обладать новыми физико-химическими свойствами. Однако, необходимо проведение дополнительного исследования данных соединений с целью установления их структуры и химических свойств.

Список литературы

1. Wirth T. // *Angew. Chem.*, 2005.– P.117.– 3722.
2. Stang P.J. // *J. Org. Chem.*, 2003.– P.68.– 2997.
3. Hartmann C., Meyer V. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1894.– P.27.– 426.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АРИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ

В.А. Федорова, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Fedorvalya1006@mail.ru

В последнее время растет интерес к соединениям бороновой кислоты [1]. За последние два десятилетия они нашли широкое применение в синтетической химии [2], химической биологии [3], в медицине [4]. Всё это стимулирует разработку новых, мягких и эффективных методов получения арилбороновых кислот. Большинство методик получения [5] осложняет коммерческую доступность арилбороновых кислот. Недавно на кафедре биотехнологии и органической химии Томского политехнического университета был синтезирован ряд устойчивых, взрывобезопасных арендиазоний тритформетансульфонатов. Применяя их хорошую растворимость в неорганических растворителях, впервые было показано, что арилбороновые кислоты могут быть синтезированы при комнатной температуре в мягких, зеленых растворителях таких как вода и этанол (схема 1).

Как правило, реакция протекает быстро с бурным выделением газа, обеспечивая выходы целевых продуктов (табл. 1, табл. 2) от умеренных до высоких. Реакции показали, что электроноакцепторные заместители, находящиеся в пара положении, благоприятно влияют на выход продукта. Электронодонорные заместители не зависимо от положения в бензольном кольце неблагоприятно влияют на реакцию борелирования.

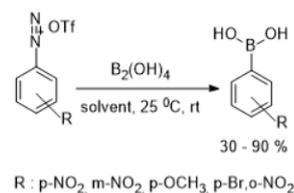


Схема 1. Реакция борелирования арендиазоний

Таблица 1. Результаты реакции борелирования в воде

Продукт	Соотношение S:В ₂ (ОН) ₄	Время	T, °C	Выход %
4-NO ₂	1:2,5	3 ч. 30 мин.	25	80
3-NO ₂	1:1	3 ч. 20 мин.	60	49
4-COOH	1:0,7	11 мин.	60	50
4-Br	1:2,5	1 день 20 ч.	25	89
4-OCH ₃	1:2	3 часа	60	80

Таблица 2. Результаты реакций борелирования в этаноле при комнатной температуре

Продукт	S:В ₂ (ОН) ₄	Время реакции	Выход %
4-Br	1:1	2 ч. 37мин.	90
2-COOH	1:0,8	2 ч. 30 мин.	76
4-Br-2-COOH	1:0,8	1 ч. 30 мин.	96
3-NO ₂	1:1	3 ч. 39 мин.	40
4-NO ₂	1:1	2 часа	63

Таким образом был впервые разработан метод получения арилбороновых кислот из аренадиазоний трифторметансульфонатов и тетра-

гидроксидборона протекающий в «зеленых условиях»

Список литературы

1. Hall DG In *Boronic Acids*. Vol. 1. Hall DG. Wiley-VCH; Weinheim, 2011
2. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995.– 95.– 2457.
3. W. Yang, X. Gao, B.Wang, *Med. Res. Rev.*, 2003.– 23.– 346.
4. Jean-Yves Winum, Alessio Innocenti, Andrea Scozzafava. *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009).– 3649–3652.
5. Seaman W. and Johnson, J.R. (1931) *J. Am. Chem. Soc.*– 53.– 711–723.

ТРИХОЗИД, ТРИХОКАРПИН, ДЕЗОКСИТРИХОКАРПИН

Д.Д. Фёдорова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, penene10@yandex.ru

В группу гликозидов простых фенолов относят такие гликозиды, которые при гидролизе гликозидной связи расщепляются на агликоны, содержащие одну или несколько фенольных групп при одном бензольном кольце [1]. Фенолгликозиды входят в состав многих лекарственных растений. Природные фенольные гликозиды обладают высокой биологической активностью [2].

Одним из представителей фенолгликозидов является Трихозид (Рис.1), который содержится в коре калифорнийского волосистоплодного тополя *P. Trichocarpa* [3]. Лекарственные препараты, изготовленные на основе коры тополя – давно известные народные средства для лече-

ния массы заболеваний. Сам трихозид, который содержится в коре тополя, обладает противовоспалительным, антисептическим, обезболивающим, смягчающим, жаропонижающим и успокаивающим нервную систему действием [3].

Несмотря на большой диапазон целебных свойств и ценность трихозида для медицинской химии, в литературе нет каких-либо упомина-

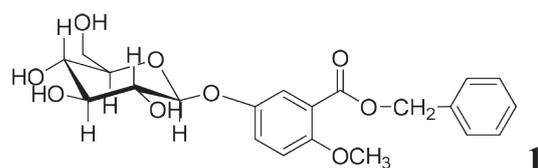


Рис. 1.

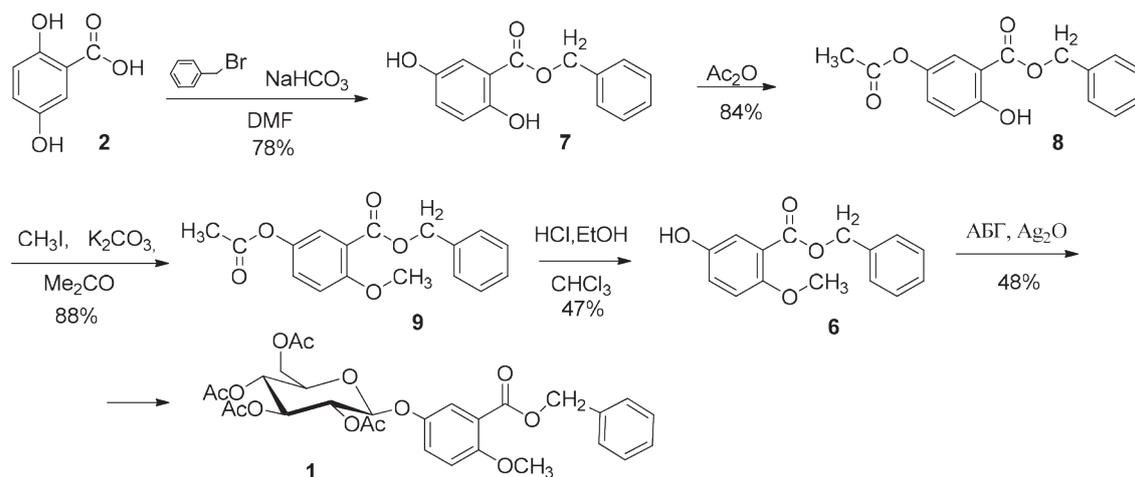


Рис. 2.

ний о попытках синтеза. Наибольшую сложность при разработке синтетических подходов к синтезу трихозида составляет получение агликона, а входящая в его состав – 5-гидрокси-2-метоксибензойная кислота является коммерчески недоступным соединением.

Поэтому целью нашей работы были разработка методики синтеза природного гликозида – трихозида и его производных.

Синтез трихозида проходил по следующей схеме: из гентизиновой кислоты (2) получали бензилгентизат (7), затем ацелировали, ацелирование прошло почти со 100% селективностью по одному гидроксилу. Полученное соединение 8 метилировали, в результате чего в первые было получено соединение (9) – ацетат агликона трихозида. Снимали защитную ацетильную группу в предложенной нами системе, состоящей из HCl, EtOH, CHCl₃, которая позволяет сохранить сложноэфирную бензильную группу. Затем проводили гликозилирование с использованием

хинолина, оксида серебра и АБГ, с получением трихозида (1).

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ. Детектирование пятен проводили в фильтрованном УФ-свете. Чистоту вещества доказывали ВЭЖХ – анализ проводили на жидкостном хроматографе.

Доказательство структуры полученных соединений проводилось методами ЯМР ¹H, ¹³C.

Таким образом, нами предложена простая удобная схема синтеза трихозида с общим выходом 13%. Впервые был получен агликон трихозида, а затем сам трихозид. Также предложенный нами метод оказался весьма универсальным для получения природных фенолгликозидов и с его помощью удалось получить еще два фенолгликозида – трихокарпин и дезокситрихокарпин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука», проект №2387.

Список литературы

1. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. // *Химический анализ лекарственных растений*, 1983.– С.176.
2. Карпук В.В. // *Фармакогнозия*, 2011.– С.341.
3. Irwin A. // *Phytochemistry*, 1968.– №4.– P.825.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 11Н-ИНДЕНО[1,2-В]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА

Е.А. Царёва, К.А. Соловьева, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eatsareva04220@mail.ru

В наше время в разных частях света у разных народов такая болезнь как рак является очень распространённой, поэтому крайне необходимо создать новых противораковые средства.

Производные хиноксалина, в частности 11Н-индено[1,2-в]хиноксалин-11-он, обладают множеством уникальных свойств. Например, они известны своим антигипертензивным, противотуберкулезным, противовоспалительным, противосудорожным и противораковым воздействием. Как действуют хиноксалины? Препарат способен вызвать глубокие структурные изменения в цитоплазме микроорганизмов и нарушить синтез бактериальной ДНК, далее следует гибель микроорганизмов. Немаловажным фактом является то, что активность лекарств этой группы усиливается в анаэробной среде. При таком условии замечено усиленное образование активных форм кислорода. 11Н-индено[1,2-в]хиноксалин-11-он является основой препарата, который защитит головной мозг пациентов от последствий инсульта. В основе его синтеза лежит реакция взаимодействия нингидрина и орто-фенилендиамин.

Нингидрином является органическое соединение, относящиеся к классам кетонов, спиртов и конденсированных карбоциклов. Химическая формула $C_9H_6O_4$.

Нингидрин представляет собой кристаллы или порошок от белого до светло-жёлтого цвета. Он слабо растворим в воде. Имеет молярную массу равную 108,14 г/моль. Энергия ионизации равна 690 кДж/моль. Температура плавления равна 103 °С, температура кипения составляет 257 °С. Растворимость в воде от 1 до 5 мг/мл при 20 °С. Молярная масса вещества равна 178,14 г/моль. Плотность соединения 0,862 г/см³. Химические свойства: нингидрин взаимодействует со спиртами и полиолами, кетонами, ацетальдами,

кетальдами (представляет собой функциональную группу $R_2C(OR')_2$), гемацетальдами и хемикетальдами (вещество на основе альдегидов и кетонов).

Орто-фенилендиамин является органическим соединением с формулой $C_6H_8N_2$ или $C_6H_4(NH_2)_2$. По своим химическим свойствам похож на ароматический амин. В реакциях ведет себя как основание, то есть образует устойчивые соли. При гидрировании ароматического кольца образуется дизамещённый циклогексан. Взаимодействие с муравьиной кислотой приводит к циклизации с образованием бензимидазола. При взаимодействии с нитрилами или альдегидами в присутствии $(CH_3COO)_2Cu$ образует алкилзамещённые бензимидазолы. При реакции с HNO_2 в H_2SO_4 разбавленной происходит образование 1,2,3-бензотриазола.

При окислении о-фенилендиамина водным $FeCl_3$ образуется 2,3-диаминофеназин, а в результате реакции окисления на воздухе в присутствии $CuCl$ образуется 1,4-дициано-1,3-бутадиен.

Целью данной работы является оптимизация условий проведения синтеза 11Н-индено[1,2-в]хиноксалин-11-она, описанных в статье [1]. Смесь нингидрина (0,98 г, 5 ммоль) и орто-фенилендиамина (0,57 г, 5,25 ммоль) в этаноле (50 мл) нагревалась до 140 °С в присутствии обратного холодильника в течение 24 часов при перемешивании (400 об/с). Схема данного взаимодействия показана на рис. 1. Далее полученная смесь охлаждалась, затем отфильтровывалась. Полученный продукт был однозначно диагностирован методом ГХ-МС, ВЭЖХ. Данный способ позволяет увеличить выход соединения с 93 % [1] до 97%.

Таким образом, увеличение температуры до 140 °С и времени реагирования до 24 часов повышают химический выход до 97%.

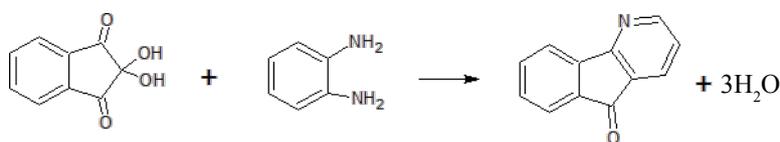


Рис. 1. Схема взаимодействия нингидрина и орто-фенилендиамина

Список литературы

1. Tseng C., Chen Y, Tzeng C и др. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2016.– Vol.108.– P.258–273.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.А. Шамова, Р.С. Довбня, А.А. Чудинов
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alinkaya995@gmail.com

Для органического синтеза π -дефицитные гетероциклические соли диазония имеют большое значение, так как они входят в состав биологических активных веществ и лекарственных препаратов. Но π -дефицитные аминогетероциклы либо не диазотируются, либо образуют неустойчивые соли диазония [1–3].

Таким образом, поиск путей стабилизации π -дефицитных солей диазония и разработка методов их синтеза является актуальной задачей на сегодняшний день.

Предварительное окисление аминопиридинов повышает устойчивость солей диазония за счет снижения электроакцепторного влияния азота цикла. Наиболее эффективным окислительным реагентом для получения N-оксидов аминопиридинов является м-хлорнадбензойная кислота в ацетоне [4].

Мы впервые разработали методику, позволяющие получить стабильные соли диазония, используя систему $n\text{-BuNO}_2/\text{TfOH}$ в уксусной кислоте при 5°C (схема 1).

Мы разработали метод получения иодидов (3а-с) из окислированных аминопиридинов (1а-с) в системе $n\text{-BuNO}_2/\text{TfOH}$ в уксусной кислоте и обработка KI_{aq} (схема 2).

Используя более «зеленый» метод диазотирования – *p*-толуолсульфокислоту и нитрит натрия в воде получали соли диазония и далее обрабатывали водным раствором KI (схема 3).

Исследовали реакционную способность полученных солей диазония в реакции азидирования. Для этого мы использовали систему $\text{NaNO}_2/\text{TsOH}$ в воде и обработка азидом натрия (схема 3).

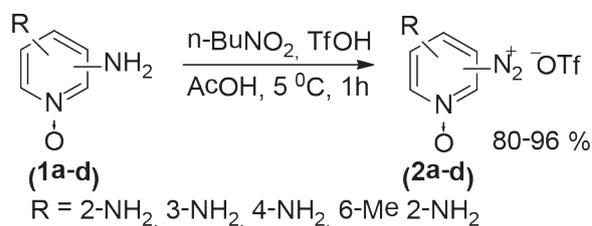


Схема 1.

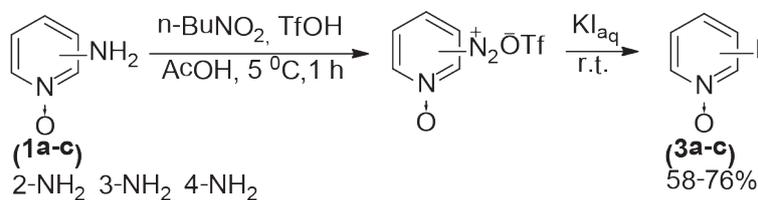


Схема 2.

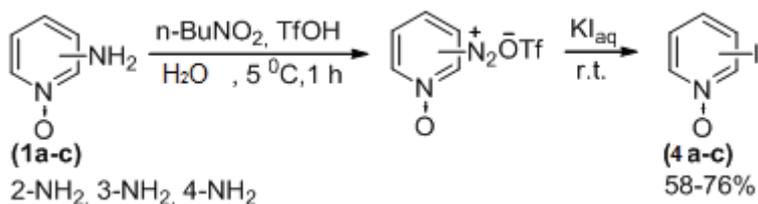
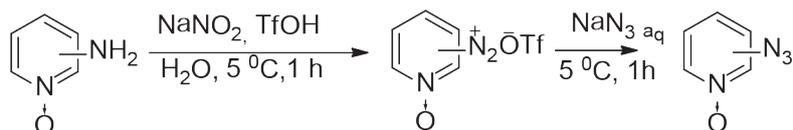


Схема 3.



В случае 2-аминопиридина 1-оксида основным продуктом по данным ГХ-МС является 1-оксид-2-азидпиридина. Для 3-аминопиридина 1-оксида образуется 3,3'-(диазен-1,2-диил) бис

(пиридин 1-оксид) (60%) и 1-оксид-3-азидпиридина (40%). Та же самая картина наблюдается для 4-аминопиридина 1-оксида в соотношении (70%:30%).

Список литературы

1. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // *A New, One-Step, Effective Protocol for the Iodination of Aromatic and Heterocyclic Compounds via Aprotic Diazotization of Amines. Synthesis*, 2007.– P.81–84.
2. Kutonova K.V., Trusova M.E., Stankevich A.V., Postnikov P.S., Filimonov V.D. // *Matsuda–Heck reaction with arenediazonium tosylates in water. Beilstein J. Org. Chem.*, 2015.– Vol.11.2 P.358–362.
3. Zanato C., Grazia C.M., Lazzari P., Pertwee R., Testa A., Zanda, M. // *Tricyclic Fused Pyrazoles with a ‘Click’ 1,2,3-Triazole Substituent in Position 3 Are Nanomolar CBI Receptor Ligands. Synthesis.*, 2015.– Vol.47.– №6.– P.817–826.
4. Leslie W. Deady, *Ring Nitrogen Oxidation of Amino Substituted Nitrogen Heterocycles with m-Chloroperbenzoic Acid// Syn. Com.: An Internat. J. for Rapid Communic. of Syn. Org. Chem.*, 1997.– P.509–514.

ПОЛУЧЕНИЕ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ ФЕНОЛГЛИКОЗИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМ САХАРОМ

А.Э. Шаршеева, М.О. Нагорная

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aziza510@icloud.com

Природные фенолгликозиды, как известно, обладают биологической активностью [1–2]. Их углеводная часть обычно содержит глюкозу. Выделить такие вещества из растений крайне сложно, так как они содержатся в небольших ко-

личествах и требуют особые технологии переработки. Химический синтез облегчит получение фенолгликозидов, а также позволит синтезировать их в нужном количестве.

В данной работе была разработана – схема

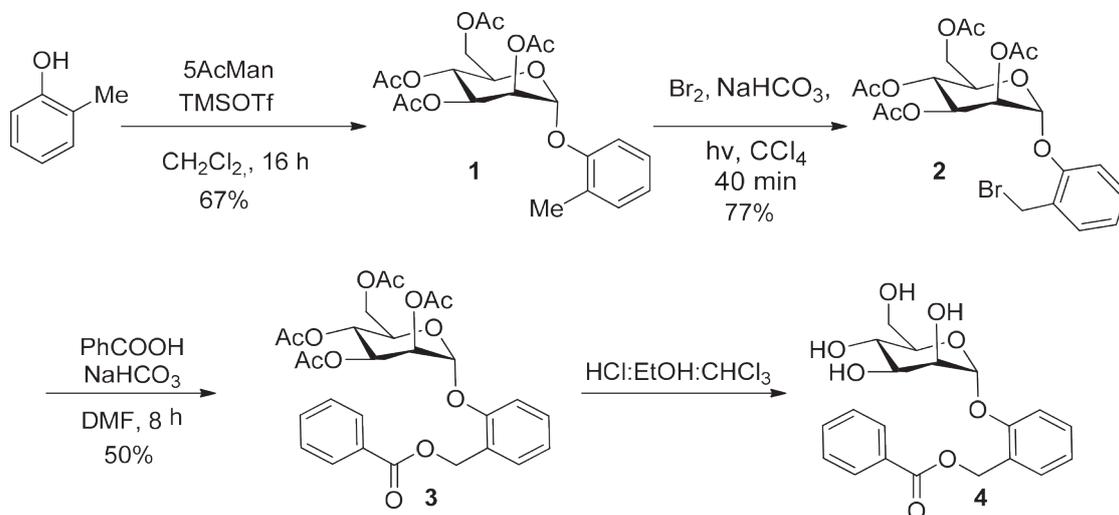


Схема 1.

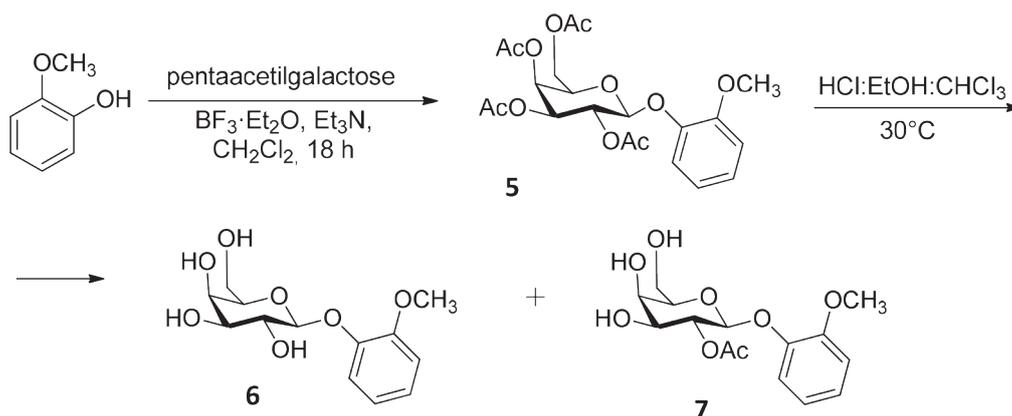


Схема 2.

синтеза фенолгликозидов, аналогичных природным, которые в качестве углеводного фрагмента содержат не глюкозу, а маннозу. Такая замена углеводной части может повлиять на свойства и биологическую активность вещества. Более того, она позволит повлиять на – биодоступность активного компонента.

Соединение (4) начинают получать из пентаацетата маннозы (5AcMan), после чего провели гликозилирование *o*-крезола с использованием TMSOTf. Затем полученный маннозид (1) бромировали радикально на свету, с получением монобромпроизводного (2). Далее соединение (2) подвергли конденсации с бензойной кислотой, получив при этом соединение (3). Для

снятия защитных групп применили селективную систему, разработанную в работе [3].

Применимость селективной системы для снятия ацетильных групп – была также продемонстрирована на гликозиде (5), который был получен по схеме 2. При этом, с помощью колоночной хроматографии, было выделено два продукта: гликозид без ацетильных групп (6) и гликозид с одной ацетильной группой во втором положении (7).

Таким образом, полученные впервые соединения (4, 6, 7) являются аналогами природных, в которых глюкоза заменена маннозой и галактозой, соответственно. Тем не менее, в литературе не отмечено их нахождения в природе.

Список литературы

1. Boeckler G.A. et.al. // *Phytochem.*, 2011.– Vol.72.– №13.– P.1497–1509.
2. Szirmai Z., Liptak A. // *Carbohydr. Res.*, 1982.– Vol.107.– P.33–41.
3. Stepanova E.V. et.al. // *Carbohydr. Res.*, 2014.– Vol.388.– P.105–111.

СИНТЕЗ ПРОТИВОРАКОВОГО ПРЕПАРАТА МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МИКРОННЫХ ЧАСТИЦ НОЛЬ-ВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТАМИ

А.С. Швыркова, В.В. Куртуков, С.С. Власов
Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова

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

Возможность замедления или остановки роста раковых клеток одновременно с выполнением диагностических процедур является крайне притягательной для последующей терапии патогенных образований, и в перспективе позволяет улучшить прогноз по выживанию пациентов и

облегчить их реабилитацию [1].

Для получения частиц ноль-валентного железа был использован метод, описанный в работах [3–4], заключающийся во взаимодействии солей железа в водных средах с NaBH_4 в качестве восстановительного агента. Но так как

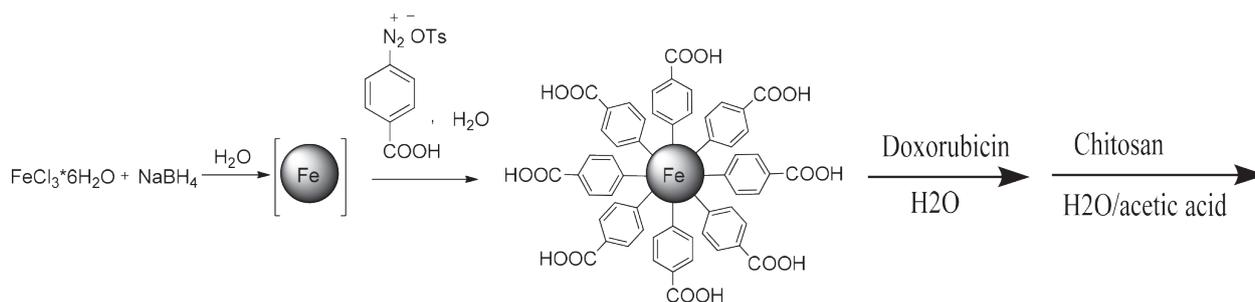


Рис. 1. Схема синтеза Fe-COOH-DOX-CS

микрочастицы железа обладают высокой реакционной способностью и быстро окисляются кислородом воздуха, мы модифицировали их поверхность арендиазоний тозилатами (АДТ). Ключевой особенностью АДТ является хорошая растворимость в воде, что позволило проводить процессы синтеза и модификации поверхности без выделения промежуточных частиц. Особенностью данного метода (рис. 1) является постепенное введение реагентов, которое способствовало получению микронных частиц размером от 10 до 100 мкм.

Поверхность полученных частиц модифицировали путем присоединения препарата, применяемого в химиотерапии злокачественных опухолей, доксорубина к карбоксильным группам ароматических остатков солей диазония и покрыли хитозаном для предотвращения преждевременного перехода препарата в окру-

жающую среду и стабилизации частиц в воде.

Попадая в кровяное русло, микрочастицы обеспечивают obturation просвета микрокапилляров, которая приводит к нарушению кровоснабжения клеток опухоли. Под действием переменного магнитного поля происходит нагрев, который постепенно высвобождает противоопухолевый препарат и способствует разрушению раковых клеток [2]. В таком виде микрочастицы ноль-валентного железа сохраняют магнитные свойства, имеют низкую токсичность [5] и могут применяться в качестве противоопухолевого препарата комплексного действия.

На данный момент изучается кинетика постепенного высвобождения противоракового препарата доксорубина с поверхности модифицированных ноль-валентных микрочастиц железа. А так же планируется исследовать препарат *in vivo*.

Список литературы

1. S. Mura, J. Nicolas, P. Couvreur, Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery, *Nat. Mater.*, 2013.– 12.– 991.
2. C.G. Hadjipanayis, M.J. Bonder, Balakrishnan, S.; Wang, X. Mao, H. Hadjipanayis, G.C. Small, 2008.– 4(11).– 1925–1929.
3. M. Valle-Orta, D. Diaz, P. Santiago-Jacinto, A. Vazquez-Olmos, E.J. Reguera, *Phys. Chem. B.*, 2008.– 112.– 14427.
4. Santhosh P.B. Multifunctional Superparamagnetic iron oxidenanoparticles: promising tools in cancer theranostics / P.B. Santhosh, N.P. Ulrih // *Cancer Lett.*, 2013.– Vol.336.– P.8–17.
5. Guselnikova O. et al. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015.– 6.– 1192–1198.

ПОЛУЧЕНИЕ 3,4-ДИБРОМТИОФЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

А.В. Шевченко, Д.А. Кулагина

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Сысолятин

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН
659322, Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая 1, Meu-knoni@bk.ru

Различные тиофенкарбоновые кислоты, обладают выраженными фармацевтическими свойствами – диуретическим, гипогликеми-че-

ским, противовоспалительным [1]. Исходя из этого, они могут являться востребованными фармакофорами.

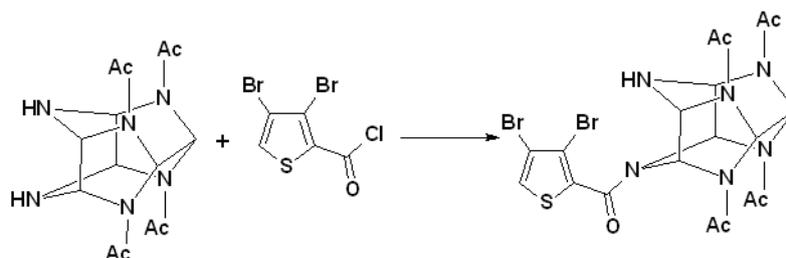


Рис. 1. Схема получения 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана



Рис. 2. Схема получения 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты по реакции Гриньяра

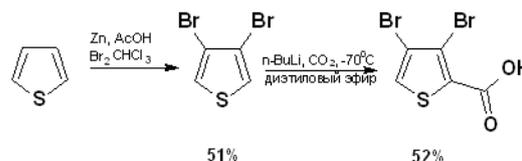


Рис. 3. Схема получения 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты в присутствии *n*-бутиллития

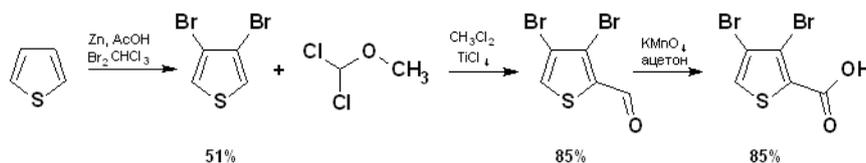


Рис. 4. Схема получения 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты через 3,4-дибромтиофенальдегид

В ИПХЭТ СО РАН совместно с НИИ ФиРМ им. Е.Д. Гольдберга был создан анальгетический препарат нового поколения – 4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан [2]. Данный препарат в настоящий момент готовится к прохождению расширенного комплекса доклинических исследований.

В связи с этим появилась потребность в легком способе получения 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты.

Нами было рассмотрено 3 способа, исходным соединением во всех случаях являлся тиофен, как наиболее доступный реактив.

В первом способе полученный на первой стадии с выходом 51% 3,4-дибромтиофен вступает в реакцию Гриньяра с образованием исследуемой кислоты.

Второй способ, основан на обработке 3,4-дибромтиофена бутиллитием [3]. Является трудоемким, требует соблюдения очень низкой температуры. Выход продукта составляет 52%.

В третьем способе количество стадий увеличивается до трех. В реакции 3,4-дибромтиофена с дихлорметилметиловым эфиром в присутствии четыреххлористого титана образуется 3,4-дибромтиофенальдегид с выходом 85%, который затем окисляют перманганатом калия до 3,4-дибромтиофенкарбоновой кислоты.

Последний способ даже при увеличении числа стадий является наиболее выгодным, так как значительно менее трудоемок, не требует работы с газами и низкими температурами и при этом обеспечивает высокий выход продукта.

Список литературы

1. Bohm R., Zeiger G. *Thiophenderivate in der pharmaceutischen Forschung // Pharmazie, 1980. – Bd 35. – H.1. – P.1–9.*
2. Патент РФ №2565766 (2015).
3. Lavesson S. // *Arkiv foer Kemi, 1957. – Vol.11. – P.317,322.*

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

Н.А. Щербакова, Е.Г. Сухорукова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nadi_shc_1992@mail.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) занимают особое место среди реагентов органического синтеза. Особо значимыми являются модификации с применением органических соединений иода в III и V валентных состояниях [1]. Многие реагенты на основе поливалентного иода (V) были открыты как катализаторы или окислители спиртов [2].

Интерес к иодбензолсульфокислотам обусловлен тем, что эти иодароматические соединения благодаря наличию сульфо-группы обладают большей растворимостью в воде. Это дает возможность провести реакцию с использованием СПИ в водной среде или в водных растворах NaHCO_3 [1].

Иммобилизация на полимерную подложку производных поливалентного иода позволит использовать ионит в качестве реагента в окислении спиртов.

Ионообменные смолы приобретают все большее значение во многих реакциях «зеленой химии». Было показано, что ионообменные смолы являются прекрасными как реагентами, так и катализаторами в реакциях декарбоксилирования, образовании амидов и др. Иониты обладают определёнными преимуществами перед классическими кислотами и катализаторами. А именно, продукт реакции не загрязнен катализатором и не требует никаких шагов нейтрализации или разделения, кроме декантации раствора от смолы. Так же отработанные полимерные реагенты

можно восстановить в конце реакции, а в идеальных случаях без потери активности [4].

В работе [3] был предложен альтернативный вариант синтеза сильного стабильного окислителя – 4-иодилбензолсульфонат калия (II), полученного окислением 4-иодбензолсульфокислоты (I) с помощью Oxone в воде (рис. 1). Более того, данный реагент может быть эффективно восстановлен из реакционной массы, что соответствует принципам «зеленой химии».

Данный реагент (II) имеет высокую термостабильность и более удобен в обращении, чем гигроскопичная кислота (I). Так же 4-иодозилбензолсульфокислота, полученная из (II) обработкой катионита, так же имеет больший потенциал практического использования в качестве окислителя в органическом синтезе, в частности, в водном растворе [3].

В данной работе нами были отработаны методики по иммобилизации как 4-иодбензолсульфокислоты (ИБСК), так и 4-иодозилбензолсульфокислоты на анионообменную смолу Amberlite IRA 400 (OH^-). Исследована реакция получения 4-иодозилбензолсульфокислоты с участием ИБСК (I), иммобилизованной на полимерной матрице.

А также исследована реакция окисления фенилэтилового спирта, с участием иммобилизованной 4-иодозилбензолсульфокислоты на анионообменной смоле Amberlite IRA 400 (OH^-).

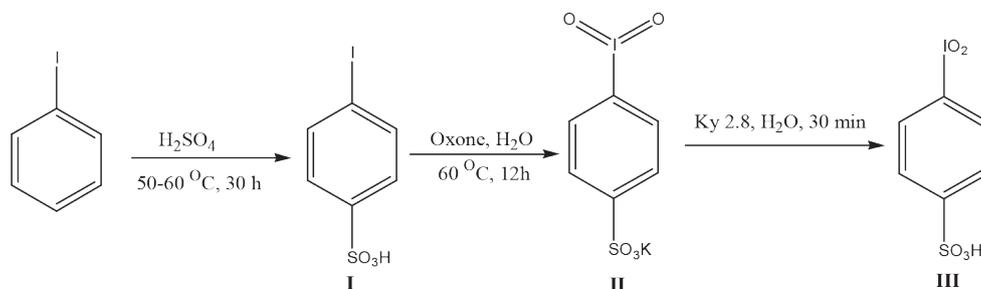


Рис. 1. Синтез 4-иодилбензолсульфоната калия и соответствующей кислоты [3]

Список литературы

1. Юсубов М.С., Галактионова А.С., Тверякова Е.Н. и др. Синтез 4-иодбензолсульфокислоты и 4-иодозилбензолсульфокислоты. // Известия ТПУ, 2011.– №3.– Т.318.– С.105.
2. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. Hypervalent iodine reagents and green chemistry // Current Organic Synthesis, 2012.– Vol.9.– №2.– P.247–272.
3. Yusubov M.S. et al. Potassium 4-Iodylbenzenesulfonate: Preparation, Structure, and Application as a Reagent for Oxidative Iodination of Arenes // European Journal of Organic Chemistry, 2012.– Vol.2012.– №30.– P.5935–5942.
4. Khodaei M.M., Bahrami K., Farrokhi A. Amberlite IRA-400 (OH⁻) as a Catalyst in the Preparation of 4H-Benzo[b]pyrans in Aqueous Media // Synthetic Communications, 2010.– P.1492–1499.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ИНУЛИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И АМИНОКИСЛОТ

Э.З. Яминева¹, А.А. Никитина²

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.С. Никитина

¹Башкирский государственный университет
Россия, г. Уфа, ул. З. Валиди 32

²МАОУ гимназия №115
Россия, г. Уфа, yamineva92@mail.ru, nikvalent@mail.ru

В современных экологических условиях обеспечить организм человека всеми необходимыми пищевыми и биологически активными компонентами (БАВ) только за счет традиционного питания невозможно. К практически важным БАВ растительного происхождения относят органические вещества (полисахариды, органические кислоты, фенольные соединения), микроэлементы и витамины. В связи с этим, исследования, которые направлены на создание качественно новых продуктов питания, обогащенных БАВ, являются актуальными на сегодняшний день. Так, исследования в области модификации структуры природных соединений с целью расширения их терапевтического действия интенсивно проводятся и в нашей стране. Большое количество предложенных схем преобразования структуры биополимеров не нашли своего применения в промышленном масштабе, в связи с их многостадийностью, сложностью, необходимостью дорогих и часто токсичных реагентов. Среди природных полимеров заслуженное место занимает инулин. Полифруктозан инулин обеспечивает разнообразные оздоровительные эффекты на организм при его употреблении в составе пищевых продуктов. Актуальное применение инулина – в качестве заменителя крахмала и сахара при сахарном диабете [1]. В настоящее время сырьем для получения инулина в промышленном масштабе слу-

жит цикорий корнеплодный (*Cichorium intybus* L.), якон (*Smallanthus sonchifolius*), топинамбур (*Heliánthus tuberosus*), рассматриваются также и другие сырьевые источники (клубни и корни георгина, одуванчика, лопуха) [2, 3]. Производство данного полифруктозана природного происхождения для пищевых целей было начато ещё в Германии в первой половине XX века. Выделение инулина из цикория была разработана рядом немецких заводов, причем способ производства был аналогичен производству сахара из сахарной свеклы. Все больший удельный вес по объемам производства в мире занимает инулин, выделенный из клубней топинамбура. В настоящее время российские ученые ведут активную работу в данной области и предлагают постадийный процесс переработки клубней топинамбура [2].

В технологическую схему производства инулина из инулинсодержащего сырья предлагаем включить производственную линию по модификации структуры инулина аминокислотами – аскорбиновой кислотой, глицином или таурином [4]. Эта дополнительная производственная ветка превращает переработку инулинсодержащего сырья в комплексную схему; предполагается выполнять в три этапа: первый этап заключается в получении соли инулина, второй этап – взаимодействие соли инулина с кислотой при 60 °С, третий этап – хроматографическая очистка конъюгата инулина с аминокислотой. После

очистки от примесей и сушки при температуре не более 40 °С, синтезированные конъюгаты инулина с аминокислотами представляют собой кристаллические порошки темно-коричневого и светло-желтого цвета. Конъюгаты инулина с аминокислотами хорошо растворяются в этиловом спирте и воде, но не растворяются в органических растворителях (петролейном эфире, бензоле, диэтиловом эфире, хлороформе, ацетоне).

Таким образом, при введении в технологическую схему производства инулина из инулин-

содержащего сырья несложной дополнительной линии по модификации структуры инулина аминокислотами получаем комплексную технологическую схему. В этом производстве биологический потенциал исходного растительного сырья будет более полным, наряду с инулином появится возможность получать новые биологически активные вещества в качестве биокорректоров, лекарственных средств и других перспективных направлений их практического использования.

Список литературы

1. Ладнова О.Л., Меркулова Е.Г. Применение инулина из стевии при разработке рецептур продуктов нового поколения // *Успехи современного естествознания*, 2008.– №2.– С.46–47.
2. Лисова В.В., Викторов Е.П., Шахрай Т.А., Матвиенко А.Н. Разработка исходных требований к технологии производства инулина из топинамбура // *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК-продукты здорового питания*, 2016.– №2.– С.43–48.
3. Никитина В.С., Абдуллин М.И., Гайнанова Л.Т. Получение пектинов, флавоноидов и каротиноидов из корней лекарственных растений // *Вестник БашГУ*, 2012.– Т.17.– №4.– С.1715–1720.
4. Никитина В.С., Яминева Э.З. «Модификация структуры полифруктозана инулина синтонами – аскорбиновой кислотой, глицином, таурином» // *Вестник БашГУ*, 2015.– Т.20.– №4.– С.1213–1217.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 3,4-КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФУРОКУМАРИНОВ

А.И. Яхутина, И.О. Акчурин, А.Ю. Бочков, В.Ф. Травень
Научный руководитель – старший преподаватель И.О. Акчурин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Муусская 9, traven@muctr.ru

В настоящее время синтез разнообразных флуоресцентных соединений приобретает все большую актуальность. С этой точки зрения производные кумарина, многие из которых являются флуорофорами, находят широкое применение в качестве лазерных красителей, флуоресцентных сенсоров, при создании электролюминесцентных материалов [1].

Предполагая, что аннелирование фрагмента кумарина с таким пятичленным гетероциклом, как фуран, может привести к получению систе-

мы с полезными хромофорными свойствами, нами была реализована схема синтеза производных фуро[3,2-с]кумарина, содержащих сопряженные донорную (7-диэтиламино) и различные акцепторные (в положении 3) группы.

На первой стадии в результате взаимодействия 7-(диэтиламино)-4-гидроксикумарина (1) с хлорацетальдегидом получен 7-N,N-диэтиламинофуро[3,2-с]кумарин (2). Присутствие донорной диэтиламиногруппы в кумариновом фрагменте соединения (2) позволяет провести

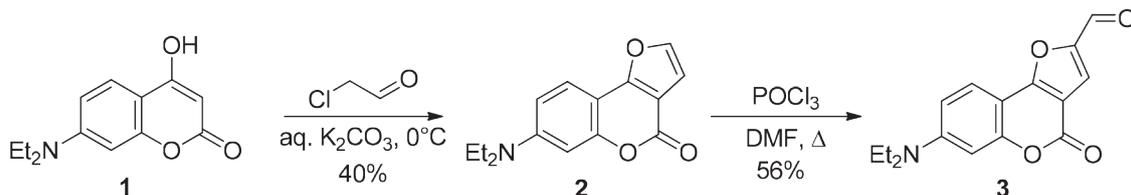


Схема 1.

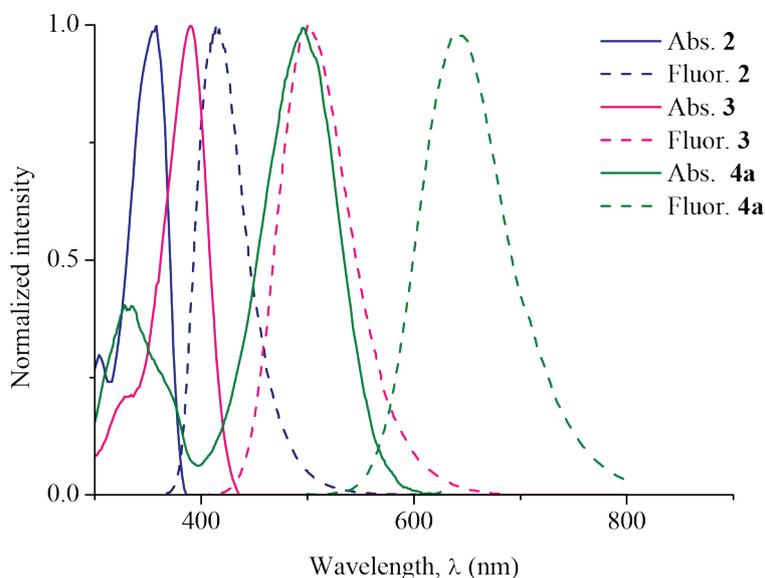
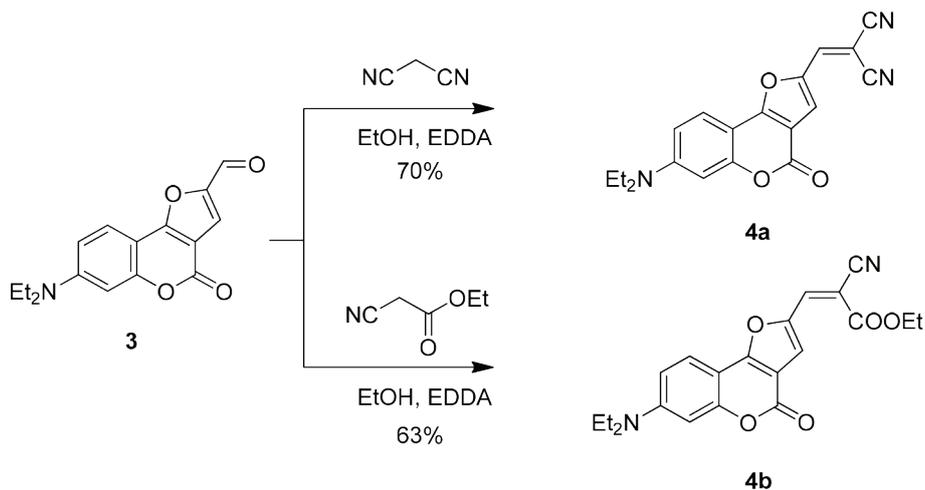


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции растворов соединений 2, 3, 4a в DMF

реакцию формилирования по Вильсмайеру-Ха-аку с хорошими выходами и получить целевой альдегид (3) (схема 1).

В целях увеличения цепи сопряжения и формирования классической *push-pull* системы проводилась реакция Кневенагеля, позволяющая конденсировать альдегиды с активными метиленовыми соединениями, содержащими электроноакцепторные группы, в присутствии слабого основания. В качестве СН-кислот были

использованы динитрил малоновой кислоты и этиловый эфир цианоуксусной кислоты (схема 2).

Для соединений (2), (3) и (4a) изучены спектральные характеристики. Установлено, что введение электроноакцепторных заместителей в фурановый фрагмент флуорофора приводит к значительному батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания, а также росту величины Стоксова сдвига (рис. 1).

Список литературы

1. Kitamura N., Kohtani S., Nakagaki R. *Molecular aspects of furocoumarin reactions: Photochemistry, photobiology, and*

structural analysis // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005. – Vol.6. – №2. – P.168–185.

Секция 3 | Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПО ПИКАМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИЛИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А. Колпакова

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

При определении элементов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) мешающее влияние других элементов наблюдается как эффект взаимодействия компонентов в электрохимическом концентрате на электроде. Именно этот эффект использован нами при определении платины и родия методом ИВ. Из литературных данных известно, что процессы электроокисления осадков родия или платины нельзя зафиксировать на поверхности электрода, потому что они происходят при потенциалах электроокисления воды и маскируются этим процессом. Нами разработан способ определения элементов платиновой группы по пикам селективного электроокисления благородных компонентов, осажденных на стадии предварительного электролиза в сплав с благородными элементами. Такие благородные компоненты сплава названы нами металлами-модификаторами. Показана возможность определения платины методом ИВ, когда в качестве металлов-модификаторов применяется ртуть, висмут, индий. При определении родия в качестве металлов-модификаторов

применяется ртуть, висмут, свинец.

Образование сплава элементов на стадии предэлектролиза приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ в виде твердых растворов или интерметаллических соединений (ИМС). Электроокисление компонентов из этих фазовых структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях.

Нами разработана методика расчета состава ИМС из которого происходит электроокисление неблагородного компонента сплава по термодинамическим данным и по потенциалу пика селективного электроокисления неблагородного компонента сплава из твердого раствора и ИМС. Полученные данные использованы для разработки методик определения платины и родия в золоторудном минеральном сырье.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» № 3805 (1.1488.2015).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ РЕАКЦИИ ГИЯРА В РАСТВОРАХ НИТРАТА ЦИРКОНИЯ

М.В. Астафурова

Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник В.И. Астафуров

ГБОУ г. Москвы «Гимназия № 1542»

119620, Россия, г. Москва, ул. Авиаторов 8, корп. 2, astafurova.maria@mail.ru

Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России
123182, Россия, г. Москва, ул. Щукинская 40, vastafurov@mail.ru

Введение

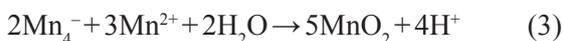
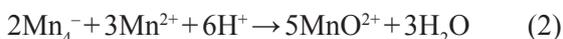
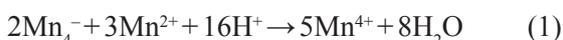
Реакция Гияра протекает в водном растворе с образованием диоксида марганца, выпадающего в осадок [1]. Однако при проведении этой реакции в растворе нитрата циркония образующийся Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в жидкой фазе [2]. Образующийся раствор может сохранять устойчивость в течение длительного времени.

Если раствор является прозрачным и устойчив во времени, можно предположить, что Mn(IV) находится в растворе в ионной форме. Можно также предположить, что Mn(IV) существует в растворе в форме молекул MnO₂, образующих ассоциаты ультрамалого размера.

Целью настоящей работы является определение химической формы Mn(IV) в растворах нитрата циркония.

Теоретическая часть

Реакция Гияра, в принципе, может приводить к образованию следующих химических форм четырехвалентного марганца: Mn⁴⁺, MnO²⁺, MnO₂. Образованию этих форм соответствуют уравнения:



При образовании ионных форм Mn(IV) происходит расходование ионов водорода, и кислотность раствора снижается. При образовании MnO₂ кислотность раствора, напротив, возрастает. Таким образом, измерение кислотности раствора в ходе реакции позволит определить вид образующегося вещества.

Максимально возможная точность измерений может быть получена, если исходная концентрация ионов H⁺ в растворе, в котором протекает реакция Гияра, соответствует pH 7. Однако

при pH ≥ 2,3 в растворе образуется гидроксид циркония. Следовательно, исходная кислотность реакционной смеси не должна превышать pH ~ 2,0.

Экспериментальная часть

Выполнение эксперимента. В стакан вместимостью 50 мл вносили 1,5 мл 0,1 моль/л раствора Mn(NO₃)₂, 3,3 мл 0,15 моль/л раствора нитрата циркония, 19 мл дистиллированной воды и раствор аммиака (1 : 4) до pH 1,52. Затем приливали 1 мл 0,1 моль/л раствора KMnO₄ и фиксировали изменение pH во времени. Для измерения pH использовали pH-метр-милливольтметр pH-121.

Аналогично проводили эксперимент в отсутствие нитрата циркония (объем воды увеличен до 22 мл, исходное значение pH 1,50).

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты (табл. 1 и табл. 2) показывают, что реакция Гияра в растворе нитрата циркония протекает с выделением ионов водорода, то есть в соответствии с уравнением (3). Конечным продуктом реакции является MnO₂. По-видимому, это вещество, являющееся практически нерастворимым, удерживается в жидкой фазе в виде ассоциатов ультрамалого размера. Причина такого удерживания, по наше-

Таблица 1. Изменение pH при реакции Гияра в растворе нитрата циркония

Время, мин.	0	6	14	25	36	40
pH	1,52	1,40	1,38	1,36	1,34	1,33

Таблица 2. Изменение pH при реакции Гияра в растворе, не содержащем нитрата циркония

Время, мин.	0	1,5	2,5	5	10	35
pH	1,50	1,45	1,42	1,40	1,38	1,33

му мнению, связана с особенностями полимерной структуры, образуемой ионами циркония в растворах низкой кислотности.

Список литературы

1. Лайтинен Г.А. *Химический анализ*. – М.: Химия, 1966. – С.397.
2. Астафуров В.И., Ваишман А.А., Коляда Н.С. //

Заключение

Методом рН-метрии показано, что при реакции Гияра в растворах нитрата циркония образующийся Mn (IV) находится в жидкой фазе в виде двуокиси марганца.

Авт. свид. на изобретение 1117285 (СССР). – Заявл. 18.02.1983. Класс С 01 G 45/08.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.Ж. Ауелбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Аминокислотный анализ является хорошо изученным и в то же время развивающимся разделом современной аналитической химии. В последнее время аминокислоты пользуются постоянным спросом. Их используют в лекарственных препаратах, напитках и пищевой промышленности, как усилитель вкуса, добавку, увеличивающую питательную ценность хлеба; животноводстве и птицеводстве, а также используются для увеличения кормовой ценности белковых кормов и минеральных удобрений. Один из широко применяемых представителей аминокислот – глицин (аминоуксусная кислота, аминоэтановая кислота) входит в состав большинства растительных и животных белков. В настоящее время существует ряд методов количественного определения глицина в растительном сырье, в лекарственных препаратах и биологических жидкостях.

Из всего многообразия методов количественного определения глицина в различных объектах, можно выделить четыре основные группы: хроматографические [1], спектрофотометрические [1], титриметрические [2] и электрохимические методы анализа [2].

Вольтамперометрия является распространенным среди электрохимических методов исследования органических соединений. Успехи в этой области связаны с появлением химически модифицированных электродов. Данный метод отличается высокой чувствительностью, хоро-

шей воспроизводимостью, точностью и экспрессностью определений.

Целью исследования являлось изучение электрохимического поведения глицина на органо-модифицированном электроде и разработка алгоритма методики его определения в минеральных удобрениях.

Работа выполнена на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск), который представляет собой прибор, состоящий из электронного блока, измерительного блока с тремя электрохимическими ячейками в комплекте с IBM – совместимым компьютером с установленным пакетом программ «СТА». Измерения проводили в трех электродной системе измерения, вольтамперограммы регистрировались при линейной развертке потенциала в дифференциальном режиме. В качестве индикаторного электрода использован графитовый электрод, модифицированный 4 азобензилдиазоний тозилатом и электродами сравнения и вспомогательным служил хлорсеребряный электрод.

Проведены исследования по выбору фонового электролита. В качестве рабочего фонового раствора выбран боратный буфер рН 6,86. Изучена кинетика восстановления глицина на органо-модифицированном электроде и показано, что максимальное значение аналитического сигнала наблюдается при потенциале накопления –1,4 В и скорости развертки 30 мВ/с .

Определения глицина на буферных растворах вольтамперометрическим методом на графитовом, модифицированный 4 азофенилбензилдиазоний тозилатом, электроде включает концентрирование электроактивного соединения на поверхности электрода и получение аналитического сигнала при изменении потенциала. Впервые нами получен аналитический сигнал глицина на фоне буферном растворе pH 6,86. Изучена влияние содержания модификатора (время контакта и концентрация 4 азофенилбензилдиазоний тозилата) на поверхности графитового электрода. Показана что максимальный аналитический сигнал глицина наблюдается при время контакта 180 с и концентрации модификатора

равной 30 мг/л.

Получены градировочные зависимости глицина на графитовом и органо-модифицированном электроде в диапазоне от $2 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-7}$ м/л, из которых видно, что использование органо-модифицированного электрода позволило увеличить чувствительность глицина в 2–3 раза.

Таким образом, впервые показана возможность и установлены условия количественного вольтамперометрического определения глицина на основе реакции его электрокаталитического окисления на поверхности графитового электрода, предварительно модифицированного 4 азофенилбензилдиазоний тозилатом.

Список литературы

1. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г., Яковлева Н.В. // *Электрохимия*, 2007.– Т.43.– С.3.
2. Дамаскин Б.Б.,Петрий О.А. *Основы теоретической электрохимии: Учеб. Пособие для вузов.*– М. : Высшая школа, 1978.– 239с.

тической электрохимии: Учеб. Пособие для вузов.– М. : Высшая школа, 1978.– 239с.

СОЗДАНИЕ МЕТОДИК СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ЦЕЛЮ ПОИСКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ИНДИКАТОРАМ

Д.Е. Бабенков, Е.С. Рабцевич

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, denis_babenkov@list.ru*

Анализ геологических объектов актуален, поскольку является ключевым инструментом в поисках полезных ископаемых, а также необходим для изучения механизмов процессов, проходящих в литосфере. Горные породы содержат множество матричных компонентов. Это существенно влияет на результаты анализа. Данный тип влияния значительно осложняет анализ и получение достоверных данных об объекте, поэтому создание методик анализа в этой области является важной задачей. Метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) позволяет работать с твердотельными образцами, не используя «мокрую» пробоподготовку. Это существенное преимущество, поскольку растворение таких сложных образцов зачастую носит многостадийный характер, негативно сказывающийся на достоверности результатов анализа.

Создание такой методики очень сложный и трудоёмкий процесс, поскольку связано с множеством факторов, зачастую от аналитика не зависящих. К ним можно отнести особенности

метода анализа в целом, особенности работы прибора, тонкости его настроек, индивидуальность анализируемого образца, выбранные режимы съёмки и т.д. Мы выделили основные вариативные параметры анализа, которые влияют на его результат. Используя планирование факторного эксперимента, мы составили определённую план-схему анализа, выделили ключевые параметры в анализе и оценили их значимость и влияние на метрологические показатели. Не менее важно, что планирование эксперимента позволяет выявить не только характер зависимости отклика от условий проведения анализа, но и смоделировать полиномиальное уравнение этой зависимости с учётом взаимного влияния параметров друг на друга.

В нашем эксперименте в качестве объекта анализа был использован стандартный образец гранодиорита GSP-2 (США, Колорадо). В качестве основных параметров для варьирования были выбраны: степень разбавления пробы графитом (X_1), обжиг пробы в процессе съёмки

Таблица 1. План-схема дробного факторного эксперимента с дробностью реплики 1/2 и пятью варьируемыми параметрами

№ опыта	X ₁ Разбавление пробы	X ₂ Обжиг в съёмке, с	X ₃ Концентрация носителя, %	X ₄ Сила тока, А	X ₅ (X ₂ X ₃) Экспозиция, с
1	10×	2	1	15	15
2	10×	2	1	15	15
3	100×	2	1	20	15
4	100×	2	1	20	15
5	10×	0	1	20	30
6	10×	0	1	20	30
7	100×	0	1	15	30
8	100×	0	1	15	30
9	10×	2	5	15	30
10	10×	2	5	15	30
11	100×	2	5	20	30
12	100×	2	5	20	30
13	10×	0	5	20	15
14	10×	0	5	20	15
15	100×	0	5	15	15
16	100×	0	5	15	15

(X₂), концентрация вводимого в пробу носителя NaCl (X₃), сила тока в дуге (X₄) и время экспозиции (X₅). Интервалы варьирования и план эксперимента представлены в таблице 1.

Таким образом, в ходе дробного факторного эксперимента с дробностью реплики 1/2 и пятью варьируемыми параметрами, откликом в котором послужила относительная погрешность измерений (P=0,95, f=5) в условиях повторяе-

мости, было показано следующее:

- 1) Оптимальная степень разбавления пробы графитовым порошком – в 20 раз.
- 2) Оптимальное время обжига пробы в процессе анализа – 1с.
- 3) Концентрация носителя – 1,5–2%.
- 4) Сила тока – 17–20 А.
- 5) Время экспозиции – 25–27 с.

СОРБЕНТ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕРМАНИЯ

К.А. Батуева, С.Л. Дидух, С.И. Метелица
Научный руководитель – д.х.н., старший преподаватель В.Н. Лосев

*Сибирский федеральный университет
Институт цветных металлов и материаловедения
660025, Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты Красноярский рабочий 95*

Германий является рассеянным элементом и в земной коре находится на уровне кларковых. Для определения низких и сверхнизких концентраций германия широко используют его предварительное концентрирование. Для концентрирования германия с последующим спектрофотометрическим определением используют полисульфон мембранные фильтры и неорганические сорбенты [1]; для масс-спектрометрического определения – смолы хитозана [2]; ионо-

обменные мембраны [3], нанокремнеземы [4]. Сорбенты на основе неорганических оксидов характеризуются высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием явления набухания и собственной окраски.

В данной работе для концентрирования и последующего масс-спектрометрического индуктивно связанной плазмой определения германия предложен сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного полигексамети-

ленгуанидином (ПГМГ) и ализариновым красным С (ARS) – Al_2O_3 -ПГМГ-ARS.

Количественное извлечение германия (IV) (99–98%) данным сорбентом из растворов достигается при pH 6 в статическом режиме. Время установления сорбционного равновесия не превышает 20 мин. Применение динамического режима позволяет расширить диапазон pH количественного извлечения германия и составляет 4,0–6,0. При концентрировании 0,05 мкг/мл германия с использованием мини колонки, заполненной 0,1 г Al_2O_3 -ПГМГ-ARS, наблюдается его количественное извлечение при прохождении раствора объемом до 50 мл. Дальнейшее увеличение объема раствора приводит к значительному снижению степени извлечения германия. При увеличении массы сорбента в колонке до 0,2 г, увеличивается и максимально возможный пропускаемый объем раствора, содержащий 0,05 мкг/мл германия, до 100 мл.

На сорбенте Al_2O_3 -ПГМГ-ARS количественное извлечение германия достигается при скорости потока 0,5 мл/мин, а при увеличении скорости наблюдается значительное снижение степени извлечения германия до 68%.

Список литературы

1. *Mustafa Soylak, Sevrap Yigit Preconcentration–separation of germanium at ultra trace levels on polysulfone membrane filter and its determination by spectrophotometry // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015.– P.322–325.*
2. *Akhmad Sabarudin, Tomonari Umemura, Shoji Motomizu Chitosan functionalized with di-2-propanolamine Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS // Microchemical Journal, 2011.– P.34–93.*
3. *Hiroaki Takemura, Shintaro Morisada, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita, Yoshiyasu Matsuo, Daisuke Fukuda Germanium recovery by catechol complexation and subsequent flow through membrane and bead-packed bed column // Society of Chemical Industry, 2010.– P.5.*
4. *Wei Cui, Shixing Wang, Jinhui Peng, Libo Zhang u Gengwei Zhang Catechol-functionalized nanosilica for adsorption of germanium ions from aqueous media // Springer Science, New York, 2015.– P.9.*

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПЕРВИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Е.Г. Бахытжан, А.К. Абильдина, Х. Авчукир
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.М. Аргимбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
050040, Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби 71, eldana.bahytzhan@mail.ru

Химические источники тока (ХИТ) на основе магния в последние десятилетия получили широкое применение ввиду его низкой стоимости, большой энергоёмкости, высокой удельной

Поскольку ARS образует комплексы в водных растворах с рядом цветных и тяжелых металлов, для определения селективности сорбционного концентрирования германия создавались бинарные системы с pH 6, содержащие 0,05 мкг/мл германия и 100–1000 кратные избытки ионов металлов. Сорбционному концентрированию германия не мешают 200-кратные избытки Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Cr(III), 100-кратные избытки Fe(III), Zn(II), Al(III), солевой фон до 10 г/л.

Для определения германия масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой необходимо выполнение условия его количественной десорбции с поверхности сорбента. В качестве десорбирующих растворов применялись растворы минеральных кислот. Количественная десорбция германия с поверхности сорбента достигается 1 М HCl.

На основе полученных данных разработана методика сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой определения германия в природных водах. Правильность методики подтверждена методом «введено-найде-но».

энергии и т.д. Однако, в водных растворах электролитов магниевые аноды химически активны и подвергаются коррозии. Поэтому наиболее важной задачей является разработка и оптими-

Таблица 1. Значения поляризационного сопротивления, скорости коррозии и плотности тока коррозии, рассчитанные по вольтамперограммам в различных электролитах

Растворы	$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$v, \text{ мм/год}$	$j, \mu\text{А/см}^2$
0,1 М NaCl	88,7	1,27	59,55
0,1 М NaClO ₄	221,7	0,89	39,16

Таблица 2. Значения поляризационного сопротивления, скорости коррозии и плотности тока коррозии, рассчитанные по двум методам

Растворы		$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$v, \text{ мм/год}$	$j, \mu\text{А/см}^2$
	0,1 М NaCl	LSV	88,7	1,27
EIS		106,06	–	47,79
0,1 М NaClO ₄	LSV	221,7	0,89	39,16
	EIS	322,7	–	30,61

зация состава электролита ХИТ для первичной батареи магния.

В данной работе мы исследовали коррозионное поведение магния в хлоридных и перхлоратных растворах с использованием электрохимических методов (вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и импедансная спектроскопия). Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной коррозионной ячейке на приборе AUTOLAB. Рабочим электродом служил чистый магний (99,98%), электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовали нержавеющую сталь.

При исследовании коррозионных процессов широко используют метод коррозионных диаграмм (анодных и катодных поляризационных кривых), позволяющим определять стационарный потенциал, ток коррозии и оценить влияние различных факторов на скорость коррозии.

Были получены поляризационные кривые с линейной разверткой потенциала в полулогарифмической форме. Вольтамперограммы обрабатывались с использованием уравнения Батлера-Фольмера. Рассчитанные значения скорости коррозии (v), сопротивления поляризации (R_p) и плотности тока коррозии (j) представлены в таблице 1, из которой видно, что в хлоридных растворах коррозия магния выше, чем в перхло-

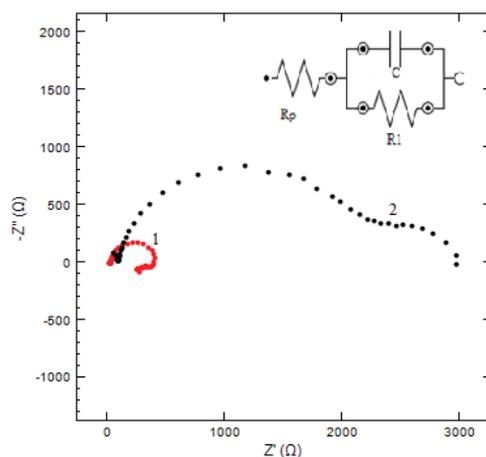


Рис. 1. Кривые Найквиста, полученные для различных электролитов, 1 – 0,1 М NaCl, 2 – 0,1 М NaClO₄

ратных, по-всей видимости, это объясняется активизирующим действием хлорид-ионов.

Для подтверждения достоверности результатов линейной вольтамперометрии, мы использовали импедансную спектроскопию. Были сняты кривые Найквиста в хлоридных и в перхлоратных растворах (рис. 1). Изгибы на рисунке 1 (1) показывают, что в хлоридных растворах происходит питтинговая коррозия. Наличие двух полуокружностей (рисунок 2 (2)) по-видимому, свидетельствуют об образовании пассивирующей поверхностной пленки. Для расчета электрохимических характеристик мы использовали эквивалентную схему, которая используется для моделирования коррозионных процессов и состоит из сопротивления раствора (R_p), сопротивления переноса заряда (R_1) и емкости двойного электрического слоя (C).

Анализ кривых Найквиста, теоретически изучаемой ячейки и годографа составленной нами, состоящей из электрических элементов свидетельствует об их корреляции между собой (таблица 2) и о правильном выборе эквивалентной схемы.

Отсутствие импеданса Варбурга в электрической схеме говорит о замедленной электрохимической стадии. Некоторые разногласия в значениях, рассчитанных разными методами можно объяснить отсутствием фарадеевской ячейки и тормозным действием хлорсеребряного электрода в методе импедансной спектроскопии.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ

Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, danil.bashkirtsev@gmail.com

Потребность современных технологий в использовании различных оптических устройств приводит к необходимости изучения новых органических люминофоров. Наиболее перспективными соединениями для удовлетворения этих потребностей являются дипиррометены. Эти простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой, по большинству параметров отвечают запросам современной науки и техники. Особым успехом отличаются борфторидные комплексы дипиррометенов, так называемые BODIPY (от англ. *boron-dipyrromethene*) [1]. Интерес к данным комплексам дипиррометенов объясняется тем, что они обладают нужными для флуорофоров характеристиками, такими как широкий диапазон излучения, хорошая растворимость, высокая стабильность при облучении, в зависимости от структуры лиганда и растворителя. Многие координационные комплексы BODIPY уже зарекомендовали себя с лучших сторон, производятся ведущими фирмами и эффективно применяются, как активные среды для перестраиваемых лазеров видимого и УФ диапазонов спектра. На сегодняшний день, продолжается активный поиск новых, более эффективных соединений этого ряда, для создания на их основе материалов для лазерных сред, флуоресцентных зондов, маркеров и сенсоров, а также ведется активное обсуждение возможности применения данных соединения в качестве генераторов синглетного кислорода. Чтобы успешно и эффективно использовать BODIPY комплексы необходимо проводить систематическое исследование фотохимических и фотофизических свойств, главным образом обращая внимание на установление связи свойств с особенностями строения комплексов, спецификой растворителя и его агрегатного состояния.

Объектами исследования являются новые координационные

соединения бора с аза-дипиррометеновыми лигандами, в том числе галогенпроизводные (Cl, Br, I). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты и соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [2]. Спектрально-люминесцентные свойства растворов выбранных соединений были изучены методами электронной и люминесцентной спектроскопии (спектрометр CM2203, Solar, Беларусь). Фотохимические характеристики получены с использованием лазерного возбуждения второй гармоники ($\lambda_{ген} = 532\text{нм}$) Nd:YAG-лазера. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и Gentec E Duo (Канада). Наряду с квантовыми выходами фосфоресценции и флуоресценции измерена относительным методом эффективность образования синглетного кислорода при переносе энергии возбуждения с BODIPY комплексов на 1,3-дифенилизобензофуран (DPBF).

Согласно экспериментальным данным аза-производные борфторидные комплексы дипиррометенов характеризуются поглощением и излучением в длинноволновой области спектра. Установлено, что введение атомов галогенов слабо влияет на положение максимумов поглощения и флуоресценции вопреки действию «тя-

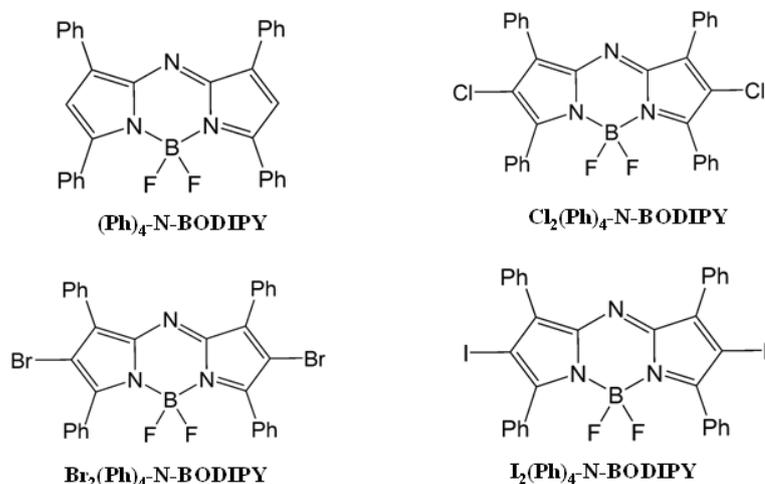


Рис. 1. Структуры объектов исследования

желого атома».

Согласно полученным генерационным характеристикам сделан вывод о возможности создания активных лазерных сред на длинноволновую область спектра на основе соединения $Cl_2(Ph)_4-N-BODIPY$. Отмечена хорошая фотостабильность и эффективная генерация в интересной, для практического использования, области.

Для галогензамещенных комплексов проведен эксперимент по обнаружению синглетного

кислорода. Генерация синглетного кислорода отслеживалась косвенным путем создания смеси растворов BODIPY и 1,3-дифенилизобензофуран (DPBF). Согласно полученным данным изученные соединения можно рекомендовать в качестве среды для эффективной генерации синглетного кислорода, что перспективно для применения в медицине, в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии.

Список литературы

1. Loudet A., Burgess K. // *Chem. Rev.*, 2007.– Vol.107.– P.4891–4932.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Se-

meikin A.S., Yutanova S. L. // *High Energy Chem.*, 2015.– Vol.49.– P.16–23.

ВОЗМОЖНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОФЕИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Н.А. Бездомникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Иванова; ведущий инженер Т.В. Дикунова

*Кемеровский государственный университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, anchem@kemsu.ru*

Процесс подготовки проб в анализе реальных объектов является наиболее трудоемкой и сложной стадией. В настоящее время широко используется метод выделения, очистки и концентрирования веществ известный как твердофазная экстракция (ТФЭ). В частности, метод находит широкое применение для извлечения кофеина из растительного сырья, напитков, лекарственных препаратов и т.д., а так же для выделения и концентрирования метилксантинов и их метаболитов из крови, мочи, слюны и грудного молока [1]. Проблемы совместного выделения кофеина и его метаболитов из биологических объектов обусловлены свойствами этих веществ. Поэтому на начальном этапе как подготовки проб, так и их определения важен выбор условий. В связи с вышесказанным, целью работы является оптимизация процесса ТФЭ кофеина с использованием концентрирующего патрона «ДИАПАК-Фенил» («БиоХимМак СТ», Россия) с ВЭЖХ контролем и определение степени извлечения кофеина.

Содержание кофеина определяли методом ВЭЖХ, хроматограф «Shimadzu LCMS-2020» с диодно-матричным детектором SPD-M20A, колонка PerfectBond ODS-HD (250×3,0 мм). Хроматографирование проводили в изократическом режиме; элюент – ацетонитрил:вода в со-

отношении 25:75. Исходный раствор кофеина (Sigma-Aldrich) с концентрацией 1 мг/см³ готовили растворением точной навески в воде. Объектом исследования служил сильногазированный безалкогольный напиток «Coca-Cola» («кола») с содержанием кофеина не более 140 мг/дм³.

Извлечение кофеина проводили из его стандартных водных растворов ($c=0,05$ мг/см³) и «колы» в соответствии с ГОСТ P52613-2006 [2]. Растворы кофеина и «колы» хроматографировали до и после ТФЭ, определяли по градуировочной зависимости концентрацию и рассчитывали массу кофеина в аликвоте. Степень извлечения (D, %) кофеина из водных растворов рассчитывали, как отношение масс кофеина в аликвоте пробы до и после ТФЭ. Степень извлечения кофеина из стандартного раствора концентрирующим патроном «ДИАПАК-Фенил» составила 86,7%.

Определение концентрации кофеина в безалкогольном напитке проводили прямым вводом после дегазации пробы согласно ГОСТ 30059-93 [3]. Для идентификации пика кофеина в «коле» использовали время удерживания, электронный спектр кофеина и спектральные отношения, которые остаются постоянными независимо от состава элюента и состава пробы при хорошем разделении. Содержание кофеина в напитке со-

ставило $111,3 \pm 5,2$ мг/дм³ ($n=3$), что не превышает допустимой концентрации (140 мг/дм³). После ТФЭ содержание кофеина в напитке составило $82,3 \pm 0,4$ мг/дм³ ($n=6$). Степень извлечения (D) кофеина из напитка патроном «ДИАПАК-Фенил» равна 72,9%.

В ГОСТ 52613-2006 [2] рекомендовано использовать очистительную колонку вместимостью 3 см³ с сорбентом аналогичным сорбенту патронов ДИАПАК-Фенил с размером частиц ~40 мкм. В данной работе использовались концентрирующие патроны «ДИАПАК» объемом 1 см³, заполненный гидрофобным сорбентом – силикагелем с привитыми фенильными группами, размеры частиц которого не менее 65 мкм. Поэтому одной из задач исследования являлась проверка влияния объема пробы, пропускаемой через патрон, на степень извлечения кофеина.

Для этого через патрон пропускали аликвоты «колы» объемом 1, 2 или 3 см³. При вводе 3 см³ пробы «колы» на патрон основная доля кофеина не удерживается и вымывается растворителями (D=22,5%). Приемлемые значения степени сорбции кофеина (75,9%) получены для объема 2 см³. Показано, что для концентрирующего патрона «ДИАПАК-Фенил» оптимальным объемом фильтруемой пробы является 1 см³, так как при этом условии извлекается наибольшая доля кофеина из напитка (D=87,4%).

Таким образом, выбраны условия использования сорбционного патрона «ДИАПАК-Фенил» для выделения кофеина из водных растворов и безалкогольных напитков «Coca-Cola». Рассчитанная степень извлечения кофеина является удовлетворительной для используемого метода ТФЭ.

Список литературы

1. Андреева Е.Ю., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // *Успехи химии*, 2012.– 81(5).– С.397–414.
2. ГОСТ Р52613-2006 (ИСО 10095:1992).– М.: Стандартинформ, 2007.– 7с.
3. ГОСТ 30059-93.– М.: Стандартинформ, 2008.– 11с.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ПОЖАРНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ

А.А. Богданов

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aa.dan13@yandex.ru

В практике работы специалистов и экспертов испытательных пожарных лабораторий часто возникает необходимость проводить анализ образцов изъятых с места пожара горючих жидкостей (ГЖ) на предмет их идентификации. Наиболее частая причина контроля ГЖ – формирование доказательной базы при отработке версии о поджоге с определением их типа, марки, конкретной принадлежности [1].

К широко применяемым инструментальным методам анализа относятся – газожидкостная хроматография, люминесцентная и инфракрасная (ИК) спектроскопии. Каждый из этих методов обладают своими достоинствами и недостатками. В частности, газожидкостная хроматография позволяет эффективно разделить на составляющие сложную многокомпонентную

смесь ГЖ, с их уверенной идентификацией и количественным определением. Однако для данного метода требуется наличие соответствующих стандартных образцов или актуализированных библиотек.

Люминесцентная спектроскопия проста с точки зрения техники проведения анализа и обладает высокой чувствительностью [1]. Однако этот метод имеет низкую избирательность, и применим только для смесей содержащих ароматические соединения, он позволяет оценить только общее их содержание без идентификации каждого соединения.

В этом смысле, более информативным методом анализа является ИК-спектроскопия. Поскольку каждое вещество характеризуется своим набором связей, спектр каждого вещества инди-

видуален. Это позволило в судебной экспертизе широко внедрить метод обработки результатов известный как «метод отпечатков пальцев», поскольку спектральный профиль специфичен для каждого вещества. Исследование ИК-спектра вещества, на предмет его идентификации и структурного анализа, проводится путем сопоставления с библиотечными спектрами и/или сравнения со справочными данными, широко представленными в литературе [2, 3].

Целью работы являлось показать возможность ИК-спектроскопического контроля горючих жидкостей для пожарно-технической экспертизы

Нами исследована возможность использования приставок многократного неполного внутреннего отражения (МНПВО) в анализе объектов пожарно-технической экспертизы на содержание ГЖ методом ИК-спектроскопии,

что позволило значительно упростить процедуру пробоподготовки и выполнения измерения. Удовлетворительная и однозначная идентификация по спектру получена только для чистого индивидуального вещества. Для многокомпонентных смесей близкого молекулярного строения идентификация затруднена, что и показано на примере смеси уайт-спирита, керосина, минерального машинного масла.

В данном случае метод «отпечатков пальцев» не является совершенным.

Показана возможность применения этого подхода для формирования методики идентификации смесей ГЖ в целях пожарно-технической экспертизы. Предложенный алгоритм методики позволит определять индивидуальные вещества и многокомпонентные смеси методом ИК-спектрометрии с использованием приставок многократного неполного внутреннего отражения.

Список литературы

1. Галишев М.А., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. и др. *Пожарно-техническая экспертиза: учебное пособие // Под общей ред. О.М. Латышева.* – СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2013. – 108с.
2. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* – М.: МГУ, 2012. – 54с.
3. Преч Э. *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных // М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.* – 438с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В АЛЮМОПЛАТИНОРЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ, И ТИОКЕТОНА МИХЛЕРА

О.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, В.В. Парфёнова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

*Сибирский федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, bujko_olga@mail.ru*

В нефтехимической промышленности для получения бензинов высокого качества широко используют алюмоплатинорениевые катализаторы. Состав катализатора влияет на его каталитическую активность, поэтому необходим контроль их состава.

Для определения платины и рения в катализаторах на основе оксида алюминия применяют различные спектроскопические методы. Повышения чувствительности и селективности фотометрического определения элементов можно добиться использованием методов пред-

варительного разделения и концентрирования. Одним из наиболее удобных методов является сорбционный, позволяющий сочетать простоту аппаратного оформления и высокую эффективность. Среди широкого перечня сорбентов наиболее эффективными для концентрирования и определения платины являются силикагели с химически привитыми серосодержащими группами, характеризующиеся механической прочностью частиц, относительно высокой химической устойчивостью, отсутствием собственной окраски и люминесценции, что позволяет опре-

делять элементы непосредственно в фазе сорбентов с использованием фотометрического метода анализа. Наличие короткой пропильной ножки в составе функциональной группы сорбента приводит к образованию на поверхности координационно-ненасыщенных по привитому лиганду комплексов металлов и возможности координации внешнего лиганда из раствора. В качестве внешнего лиганда можно использовать селективный реагент, образующий интенсивную окраску с платиной, что позволяет дополнительно повысить селективность сорбционно-фотометрического определения. Тиокетон Михлера (ТКМ) – серосодержащий органический реагент, образующий интенсивно окрашенные комплексы с ограниченным рядом ионов металлов (Pd(II), Pt(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I)). Взаимодействие Pt(IV), Au(III) и Hg(II) с реагентом в слабнокислой среде (pH 2–5) сопровождается восстановлением их до низших степеней окисления.

Целью данной работы являлась разработка методики сорбционного выделения платины (IV) из растворов после вскрытия алюмоплатинорениевых катализаторов силикагелем, химически модифицированным аминобензотиазольными или меркаптопропильными группами, с последующей обработкой тиокетоном Михлера и сорбционно-фотометрическим определением.

Силикагели, химически модифицированные аминобензотиазольными (АБТС) и меркаптопропильными (МПС) группами количественно извлекают Pt(IV) из растворов в диапазоне от 4 М HCl до pH 6 при повышенной температуре (95 °C). При сорбции на поверхности сорбентов образуются комплексы платины (II), в данных условиях рений (VII) не извлекается и остается

в растворе.

При обработке АБТС или МПС с сорбированной платиной растворами тиокетона Михлера сорбенты окрашиваются в красный цвет. Спектры диффузного отражения поверхностных разнолигандных комплексов платины (II) с ТКМ представляет собой широкие полосы с максимумами при 480 и 550 нм. Формы спектров не зависят от содержания платины на поверхности сорбентов. Максимальная интенсивность окраски достигается при обработке сорбентов $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворами тиокетона Михлера. Интенсивность окраски возрастает с увеличением содержания платины на его поверхности. Этот эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения платины в виде разнолигандного комплекса платины(II) на поверхности сорбента АБТС или МПС с тиокетоном Михлера.

Пределы обнаружения платины, рассчитанные по 3s-критерию, составляют 0,1 мкг на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочных графиков сохраняется до 25 и 15 мкг платины на 0,1 г сорбента АБТС и МПС соответственно. Сорбционному концентрированию из 2 М HCl и последующему сорбционно-фотометрическому определению платины в виде разнолигандных комплексов не мешают 10^5 – кратные избытки Al(III), 10^4 – кратные – Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и солевой фон до 150 г/л по NaCl.

Методики опробованы при анализе платины в алюмоплатинорениевых катализаторах. Правильность полученных результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Данные методики позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ И ЖЕЛЕЗА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

А.С. Буравлёва

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.И. Мантров

Тверской государственный университет

170002, Россия, г. Тверь, пер. Садовый 35, buravliova.nastya@yandex.ru

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому определению церия и железа при их совместном присутствии.

Окраска комплексов железа и церия с трилоном Б зависит от pH раствора. Окраска комплекса железа с увеличением pH усиливается, но,

начиная с pH=9,6, растворы быстро мутнеют, а при pH<8,4 окраска при стоянии исчезает. [1] Комплекс церия имеет более интенсивную окраску при меньших значениях pH. За оптимальное значение принимают pH=9,0, при котором комплекс железа имеет максимальную окраску и до-

Таблица 1. Определение Fe и Ce при совместном присутствии

Введено, мг		Ce:Fe	Ce, мг		Fe, мг	
Ce	Fe		найдено	ошибка	найдено	ошибка
0,1	0,1	1:1	0,099	0,001	0,097	0,003
0,2	0,1	2:1	0,190	0,01	0,094	0,006
0,3	0,3	1:1	0,290	0,01	0,287	0,013

статочно устойчив.

Учитывая, что железо мешает определению церия во всем участке спектра, определение церия возможно только относительно комплекса железа. Для этого необходимо добиться уменьшения интенсивности комплекса церия и увеличения интенсивности комплекса железа при помощи добавления в раствор H_2O_2 . С увеличением количества H_2O_2 окраска комплекса железа усиливается, а комплекса церия ослабевает. Также необходимо учитывать соблюдение аддитивности при всех возможных количественных соотношениях железа и церия.

Соблюдая выше описанные условия, проводили определение церия в присутствии железа. К раствору церия и равного количества железа в мерной колбе ёмкостью 25 мл вводили 3 мл 0,2М трилона Б, 3 мл водного раствора глицерина, 2 мл 5% раствора H_2O_2 , 4 мл аммиачного буферного раствора с $pH=9,0$ и доводили водой до метки. На спектрофотометре через 20 минут измеряли оптическую плотность с толщиной слоя 1 см при длине волны 372 и 530 нм.

Методом титрования находили точные концентрации отдельных растворов церия и железа. Установив концентрации растворов, определяли

церий и железо при их совместном присутствии.

Максимальное поглощение железа наблюдали при 530 нм, поглощение комплекса церия на этой же длине волны незначительно. Железо мешало определению церия во всем участке спектра, поэтому определяли железо при 530 нм, а при 372 нм – суммарную оптическую плотность комплексов церия и железа. Оптическая плотность церия равна разности оптических плотностей при 372 нм и при 530 нм.

Затем измеряли оптические плотности при неизвестном содержании церия и железа, которые равны: $D_{530}=0,17$; $D_{372}=0,68$; $D_{Ce}=0,51$. На основании закона Бугера-Ламберта-Бера определили неизвестные концентрации: $C_{Fe}=0,3 \cdot 10^{-4} M$; $C_{Ce}=0,1 \cdot 10^{-4} M$.

Измерив оптическую плотность раствора, содержащего различное количество церия и железа, по калибровочному графику находили количество железа при 530 нм и количество церия по разности оптических плотностей при 372 нм и при 530 нм (табл. 1).

Полученные результаты показывают возможность использования описанного метода для определения железа и церия при их совместном присутствии.

Список литературы

1. Гайдук О.В., Панталер Р.П. // Заводская лаборатория, 2007.– Т.73.– №3.– С.15–17.
2. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. Алесковского В.Б.– Л.: Химия, 1988.– 376с.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.– Л.: Химия, 1986.– 432с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ ЭЛЕКТРОДОВ

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

На сегодняшний день производство органических красителей развивается очень быстро, ежегодно их выпускается около 10000 видов и используется в самых различных областях [1]. Красители делают наш мир ярким и красивым, но попадая в окружающую среду со стоков предприятий пищевой, косметической, фармацевтической, текстильной промышленности они представляют серьёзную опасность. Интерес к экологическому мониторингу красителей возникает в основном из-за опасений относительно их токсичности. Большинство красителей может вызвать аллергические реакции, кожные дерматозы, экзему, негативно влиять на печень, легкие, сердечнососудистую, иммунную и репродуктивную системы, как у животных, так и у людей [2, 3].

Целью настоящей работы стало исследование электрохимических свойств ряда катионных красителей на различных материалах электродов для их дальнейшего определения.

В работе исследовались электрохимические свойства некоторых синтетических катионных красителей, относящихся к различным классам (трифенилметановые, тиазиновые, хинониминовые), а именно: малахитового зеленого, метиленового голубого и толуиленового синего.

При исследовании электрохимических свойств синтетических красителей вольтамперные кривые регистрировали с помощью воль-

тамперметрического анализатора ТА-2 (ООО «Томьаналит», г. Томск). Анализатор Итан (рН-метр/иономер) применяли для измерения рН. Все исследования выполнялись при комнатной температуре.

Для успешного осуществления электрохимического эксперимента в ходе работы изначально проведен обзор литературы по существующим электроаналитическим методам определения синтетических катионных красителей. Методом анализа в работе стала постоянно-токовая вольтамперметрия (катодная, анодная, циклическая). Экспериментально подобран материал рабочего электрода, на котором протекают изучаемые редокс процессы, выбран растворитель, индифферентный электролит, значение рН, скорости развертки потенциала на токи электровосстановления и электроокисления изучаемых трифенилметановых, тиазиновых, хинониминовых красителей. Предложены предположительные редокс процессы, протекающие на электроде с участием исследуемых красителей.

Научной новизной настоящего исследования стала возможность применения данных катионных красителей в качестве сенсоров при определении гепарина [4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Список литературы

1. Jiasheng Cao, Liping Wei, Qingguo Huang, Liansheng Wang, Shuokui Han. // *Chemosphere*, 1999.– Vol.38.– №3.– P.565–571.
2. Ng H.L., Araki S., Tanigawa T., Sakura S. // *Arch. Environ. Health*, 1995.– №50.– P.109–196.
3. Nikulina G.L., Deveikes D.N., Pyshnov G. // *Meb. Tr. Prom. Ekol.*, 1995.– №6.– P.25–28.
4. Vishenkova D.A., Korotkova E.I., Dorozhko E.V. // *Advanced Materials Research*, 2014.– Vol.1040.– P.292–296.
5. Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Дорожко Е.В. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8–3.– С.561–564.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

А.В. Гераскевич

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Ларионова

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

Биогенные вещества, содержащиеся в сточных водах, при поступлении в поверхностные водоемы способны нанести ущерб экологической системе любого региона. В число подобных загрязнителей входит аммоний-ион, источниками которого являются сточные воды животноводческих ферм, хозяйственно-бытовые стоки, а также поверхностные стоки с полей [1]. Проблема контроля содержания данного вещества в производственных и бытовых сточных водах особенно актуальна.

Для определения содержания аммонийного азота, как правило, применяется относительно простой и доступный ионометрический метод, не требующий сложной пробоподготовки и дорогих средств измерения, а возможность быстрого получения результатов измерения обеспечивает его экспрессность.

Целью работы является разработка методики по определению ионов NH_4^+ в сточных водах с помощью ионометрического метода. Особенность данной методики заключается в установке измерительного устройства в проточную систему и проведении непрерывного мониторинга содержания контролируемого вещества. Для реализации предложенного метода необходимо решить следующие задачи: разработать наиболее эффективную и оптимальную конструкцию ионометрического датчика, а также изучить стабильность выбранной системы.

В ходе исследования были рассмотрены три системы, в каждой из которых использовались различные электрохимические ячейки.

Схема первой электрохимической ячейки представляет собой электрод сравнения, в качестве которого используется стеклянный электрод, и индикаторный электрод – ион-селективный электрод, чувствительный к ионам NH_4^+ . Однако стеклянный электрод обладает существенным недостатком – нестабильность во времени так называемого потенциала асимметрии, обусловленного неравноценностью внешней и внутренней поверхности стеклянной мембраны [2].

Во второй электрохимической ячейке ис-

пользуется два ион-селективных электрода. В качестве электрода сравнения применяется ион-селективный электрод, опущенный в раствор с минимальной концентрацией (0,0001 моль/л) ионов аммония.

Третья электрохимическая ячейка состоит из двух ион-селективных электродов, один из которых опущен в водный раствор со смесью двух ионитов, содержащих ионы натрия и аммония. Данная смесь используется для поддержания постоянной концентрации ионов аммония, так как во втором случае происходит истощение буферного раствора.

Для проверки работоспособности предложенных систем были измерены градуировочные характеристики в фиксированном диапазоне концентраций ионов аммония. В экспериментах использовались растворы, содержащие от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л ионов NH_4^+ . Установлено, что все три системы показывают линейность градуировочного графика во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Тем не менее, наиболее точные результаты измерений могут быть получены с помощью первой электрохимической ячейки. Однако для проведения измерений в реальном времени более удобной является третья система, предназначенная для работы в течение долгого времени. Поэтому именно она была выбрана для проведения дальнейших исследований.

Стабильность выбранной системы определялась с помощью многократного проведения измерений в течение 60 дней.

Таким образом, ионометрический метод, который характеризуется широким диапазоном измеряемых концентраций и достаточной чувствительностью, может быть использован в автоматическом датчике для контроля содержания ионов аммония в сточных водах. Использование ион-селективного электрода, погруженного в буферный раствор, в качестве электрода сравнения, позволяет сохранить постоянную концентрацию определяемых компонентов в ячейке. Это свойство является определяющим при проведении постоянных измерений в течение

долгого времени. Однако до введения подобной системы в эксплуатацию необходимо изучить ряд других факторов, оказывающих влияние на

точность проводимых измерений (температура, перемешивание, наличие мешающих ионов).

Список литературы

1. Лурье Ю.Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод* / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448с.
2. Никольский, Борис Петрович. *Ионоселективные электроды* / Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1980. – 239с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИСТАТИНА В ВИНЕ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Я.С. Гофманова

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Петрова

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

С давних времен, человечество интересовали способы предотвращения процесса алкогольного брожения и обеспечения дальнейшей стабильности от дображивания в производстве винной продукции. В настоящее время с этой целью при производстве вина используют повышенные дозы (до 300 мг/л) сернистого ангидрида и холода [1].

Развитие науки и увеличение информации об альтернативных способах указывают на возможность применения, наиболее близкого к предлагаемому по достигаемому эффекту способ предотвращения вин от забраживания путем введения в сброженный до кондиций винома- териал антибиотика. В качестве антибиотиков используют нистатин, актидион, леворин, пимарицин, антимицин, микосубтилин и др. [2]. В Российской Федерации согласно Техническому Регламенту Таможенного Союза 029/2012 «Тре-

бования по безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» применение антибиотиков при изготовлении вина запрещено [3].

Целью данной работы является разработка методики определения фунгицидного антибиотика нистатина методом капиллярного электрофореза для контроля качества и безопасности вина на различных стадиях производства и реализации готовых продуктов.

Исследования проводились на приборе капиллярный электрофорез «Капель-105М» (ООО «Люмэкс-Маркетинг, г. Санкт-Петербург»). Детектирование проводилось при положительной полярности источника напряжения, на капилляре внутренним диаметром 75 мкм, полной и эффективной длиной капилляра 60 и 50 см, соответственно.

В связи с тем, что нистатин плохо раство-

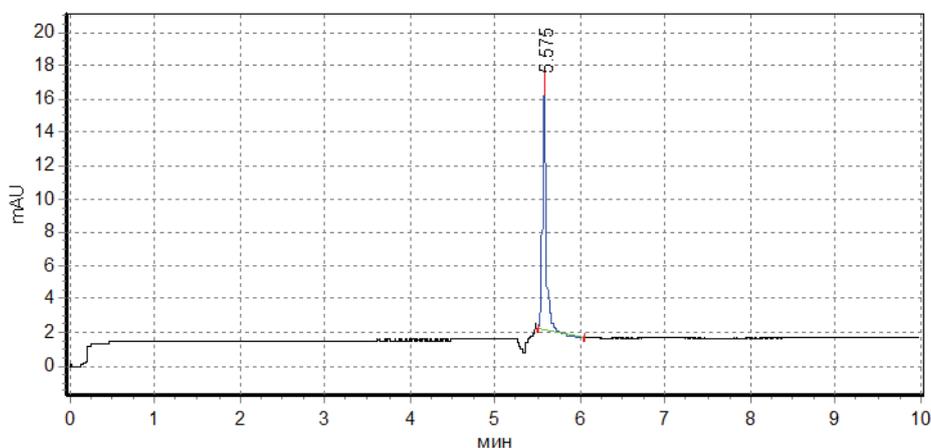


Рис. 1. ЭФГ нистатина в рабочих условиях

рим в полярных растворителях на первом этапе работы нами был подобран подходящий растворитель. Нистатин плохо растворяется в 96% этиловом спирте и хорошо в ледяной уксусной кислоте. Однако, при этом разрушается. Нами была исследована смесь этанола с 1 н уксусной кислотой в различных соотношениях. Наиболее подходящим растворителем была выбрана смесь этанола и 1 н уксусной кислоты в соотношении 1:2 в связи с хорошей растворимостью и стабильностью нистатина в ней.

В ходе дальнейших исследований экспериментальным путем, были подобраны рабочие

условия для определения нистатина методом капиллярного электрофореза: Фоновый электролит – фосфатный буферный раствор с рН – 6,86, концентрация электролита – 25 мМ, длина волны спектрофотометрического детектора 304 нм, напряжение – 25 В, дозирование пробы – пневматическое при 30 мБар, время анализа 10 мин., температура термостатирования капилляра 25 °С.

На рисунке 1 приведена электрофореграмма стандартного раствора нистатина 0,1 мг/мл в подобранных рабочих условиях.

Список литературы

1. Вайлуко Г.Г. *Виноградные вина*. – М.: «Пищевая промышленность», 1978.
2. Риборо-Гайон Ж. и Пейно Е. «Виноделие». – М.: Пищпромпиздат, 1971. – С.224–226.
3. Roberts, D. *Development and validation of a rapid method for the determination of natamycin in wine by high-performance liquid chro-*

matography coupled to high resolution mass spectrometry / Dominic P.T. Roberts, Michael J. Scotter, Michal Godula, Michael Dickinson and Adrian J. Charlton // Analytical Methods, The Royal Society of Chemistry, 2011. – Vol.3. – P.937–943.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ СО СТЕПЕНЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0,5 ИЗ АММИАЧНО-АЦЕТАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА

О.В. Григорьева¹, Ю.С. Петрова¹, Л.К. Неудачина¹, А.В. Пестов²
Научные руководители – к.х.н., ассистент Ю.С. Петрова; к.х.н. Л.К. Неудачина

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

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22, Grigoryeva-Olga94@mail.ru

В ряде случаев разделение и концентрирование ионов металлов является необходимой стадией, предшествующей их дальнейшему определению различными инструментальными методами. При этом большинство сорбционных процессов на практике реализуются в динамических условиях.

Целью данной работы являлось изучение динамики сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфэтилированным полиаллиламином со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0,5 (СЭПАА 0,5) из аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Объект исследования представляет собой шитый глутаровым альдегидом сульфэтилированный полиаллиламин (СЭПАА) со степе-

нью замещения атомов водорода аминогруппы 0,5. Исследуемый сорбент синтезирован путем полимераналогичных превращений полиаллиламина в ИОС УрО РАН. Сшивку сорбента осуществляли глутаровым альдегидом в солянокислой среде с последующим промыванием сорбента до рН=7. Состав и строение полученных образцов СЭПАА характеризовали данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ¹Н спектроскопии.

Эксперимент проводили путем пропускания аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 6,0, содержащего ионы переходных и щелочноземельных металлов в концентрациях 1,10⁻⁴ моль/дм³ со скоростью 2 мл/мин. через патрон, содержащий СЭПАА массой 0,1000 г. Выходя-

ший из патрона раствор собирали порциями по 10,0 см³. Содержание переходных и щелочноземельных металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500.

По результатам проведенных исследований установлено, что сульфоэтилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 0,5 селективно извлекает ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава в динамических условиях. Сорбция остальных ионов металлов незначительна. Анализируя значения динамической емкости СЭПАА по ионам меди (II) и серебра (I) можно сделать вывод, что исследуемый сорбент имеет большее сродство по отношению к ионам серебра (I).

Также установлено, что при обработке сорбента 1 моль/дм³ раствором азотной кислоты объемом 80,0 см³ после проведения сорбции достигается полная регенерация СЭПАА 0,5 (табл. 1).

Определенный интерес представляет сравнение полученных данных с аналогичными результатами, полученными для сорбентов на основе сульфоэтилированного хитозана с аналогичной степенью замещения (СЭХ 0,5) [1]. Полученные для них значения динамической

Таблица 1. Результаты исследования десорбции меди (II) и серебра (I) с поверхности СЭПАА 0,5

Металл	Сорбировано на СЭПАА 0,5, мкмоль/г	Десорбировано с СЭПАА 0,5, мкмоль/г
Ag (I)	16,2	16,1
Cu (II)	3,2	3,2

обменной емкости (ДОЕ) для серебра (I) и меди (II) составили 90,0 и 31,4 мкмоль/г соответственно. В случае СЭПАА реализуются меньшие значения ДОЕ, что может объясняться различной степенью сшивки рассматриваемых сорбентов. Отдельно нужно отметить, что относительно низкая динамическая емкость исследуемого сорбента является благоприятным фактором для достижения высокой селективности сорбции.

Обработка динамических выходных кривых сорбции меди (II) и серебра (I) моделями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта позволила рассчитать значения динамической обменной емкости сорбента, константы скорости сорбции и время, необходимое для выхода из колонки 50% сорбата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-00110 мол_а.

Список литературы

- Petrova Yu.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. // Removal of metal ions in fixed bed from multicomponent solutions using N-(2-sulfoethyl) chitosan-based sorbents // Separ. Sci. Technol., 2016.– Vol.51.– P.1437–1445.*

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА

К.В. Дёрина

Научный руководитель – д.х.н., доцент, профессор Е.И. Короткова

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

Холестерин выполняет в организме человека ряд важных функций: формирует клеточные мембраны, регулирует текучесть плазматических мембран, участвует в сигнальных путях в организме человека. Играет важную роль в пренатальном развитии. Кроме того, холестерин является одним из маркеров сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ).

На данный момент смертность от ССЗ составляет 31% от всех смертей в мире. Особен-

ностью данной группы заболеваний является внезапная смертность. В связи с чем, бурно развиваются методы анализа холестерина в биологических объектах. Наибольшее распространение получили методики ферментативного определения. Тем не менее, применение ферментов жестко лимитировано, поскольку в силу свое природы данный вид распознающего агента требователен к условиям определения и хранения.

Таблица 1. Результаты определения холестерина (мМ) в сыворотке крови человека на модифицированном электроде (I) и флуориметрическим методом (II) ($n=6$, $p=0,95$, $t_{\text{таб}}=2,57$)

пациент	Пол	Найдено (I)	S_r	Найдено (II)	S_r	$t_{\text{эсп}}$
1	мужской	$3,62 \pm 0,02$	0,08	$3,84 \pm 0,08$	0,05	1,55
2	тот же	$5,12 \pm 0,04$	0,05	$6,03 \pm 0,06$	0,08	2,17
3	тот же	$3,86 \pm 0,06$	0,04	$3,44 \pm 0,08$	0,03	1,63
4	тот же	$3,68 \pm 0,02$	0,06	$4,01 \pm 0,06$	0,05	2,03
5	женский	$3,92 \pm 0,04$	0,01	$3,72 \pm 0,02$	0,02	1,83
6	тот же	$3,56 \pm 0,02$	0,03	$3,84 \pm 0,04$	0,07	2,11
7	тот же	$3,74 \pm 0,02$	0,05	$3,54 \pm 0,08$	0,02	1,74
8	тот же	$4,48 \pm 0,04$	0,04	$6,01 \pm 0,10$	0,04	2,04

В связи с чем, перспективным выглядит применение вольтамперометрии для определения холестерина. Большинство вольтамперометрических методик определения органических соединений основано на применении модификаторов электродной поверхности, позволяющих снизить потенциал их окисления или восстановления. В данной работе в качестве модификатора применяли 2,6-диN,N'-4,4'-(2-аминотиазолил)-4,8-диацетил-2,4,6,8-тетраазо-би-цикло[3.3.0]октан-3,7-дион (ДАТДАГУД). Модификатор электродной поверхности предоставлен кафедрой органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова.

Целью настоящего исследования явилась разработка методики вольтамперометрического определения холестерина в сыворотке крови человека с применением модифицированного углеродсодержащего электрода с обновляемой поверхностью. В качестве метода сравнения использовали флуориметрический метод определения холестерина по реакции Златкиса-Зака.

Электрохимические исследования проводились с применением вольтамперометрического анализатора «TA-Lab» (производства ООО «Томьаналит», Томск). Использовали трехэлектродную ячейку. Применяли модифицированный

углеродсодержащий электрод в качестве рабочего электрода, представляющий собой композит, состоящий из 70% полиэтилена высокого давления и 30% технического углерода. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода применяли хлоридсеребряные электроды.

Выбраны рабочие условия определения холестерина: фоновый электролит – фосфатный буферный раствор с pH 6,86, $W=50$ мВ/с, форма развертки потенциала – ступенчатая. В качестве рабочего электрода применялся органо-модифицированный электрод. Пик наблюдается при +0,98 В. Зависимость тока электроокисления холестерина от его концентрации линейна в интервале 0,1–50 мкМ/дм³ с пределом обнаружения 0,01 мкМ/дм³. Результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, разработанный метод определения холестерина показал высокую сходимость с известным методом. Однако погрешность определения в случае флуориметрической методики несколько выше, чем в случае вольтамперометрической. Предположительно, заниженные результаты флуориметрического определения обусловлены нестабильностью получаемого в реакции окрашенного триенового радикала.

Данная работа поддержана грантом РФФИ «Мой первый грант» № 16-33-00319 мол_а.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ (II, IV) И ПАЛЛАДИЯ (II) В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА (I), МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III)

Е.В. Дуба, Н.И. Шнайдер, А.С. Ефимова, Д.В. Медовиков
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 благородных и неблагородных металлов из хлоридных растворов с помощью различных сорбентов, так как эти элементы являются одними из компонентов растворов переработки первичного и вторичного сырья. Поэтому при получении платины и палладия, при обработке руд и переводе этих элементов в раствор, как один из благородных металлов, им сопутствует серебро, а также некоторые неблагородные металлы, такие как железо, медь и др. При этом практический интерес представляют не только свежеприготовленные, но и выдержанные растворы платиновых металлов, поскольку они, как правило, также используются в производственных условиях [1].

В связи с этим целью данной работы является исследование процессов сорбции ионов Pt(II, IV), Pd(II), Ag(I), Fe(III) и Cu(II) при совместном присутствии на ряде макропористых ионитов при извлечении из солянокислых растворов. Исследование приводили на ионитах марок Purolite (сильно- и слабоосновные, комплексообразующие) и СУВВЕР (синтезированы в Санкт-Петербурге компанией SYNTEZNVK).

Сорбцию платиновых металлов осуществляли из растворов H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 с концентрациями по иону платины 0,25 ммоль/л и палладия 0,025 ммоль/л. Сорбцию ионов серебра (I) проводили из растворов $HAgCl_2$ с концентрацией по серебру 0,47–0,95 ммоль/л. Концентрации сопутствующих ионов составили для меди 3,125 ммоль/л и железа 0,25 ммоль/л. Для приготовления хлоридных комплексов серебра использовали раствор $AgNO_3$ с концентрацией по серебру 0,0071 моль/л. Концентрация HCl в контактирующих растворах составляла 0,001–4,0 моль/л. Сорбцию платиновых металлов осуществляли из свежеприготовленных и выдержанных в течение 2 лет растворов при комнатной температуре. Время установления равновесия 24 ч. Все результаты были обработаны статистически.

Ошибка эксперимента не превышала 6%.

Перед работой иониты были подготовлены по стандартным методикам и переведены в соответствующую форму: хлоридную (аниониты) и Cl^-H^+ (хелатные иониты). Определение Pt(II, IV), Pd(II), Ag(I), Cu(II) и Fe(III) в растворах после сорбции осуществляли спектрофотометрическим методом [2–4]. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

Предварительно было установлено, что степень извлечения свежеприготовленных индивидуальных растворов составляет для Pt(II, IV) 87–100%, для Pd(II) 49–100% и для Ag(I) 8–83%, а из выдержанных индивидуальных растворов – 97–99 для Pt(II, IV) и 84–89% для Pd(II).

Далее была исследована сорбция Pt(II, IV) и Pd(II) из свежеприготовленных и выдержанных хлоридных растворов при совместном присутствии. Установлено, что степень извлечения Pt(II, IV) составляет 96–99% и не зависит от присутствия Pd(II), в то время как степень извлечения Pd(II) составляет 72–92%.

При изучении многокомпонентных систем выявлено, что сорбционное концентрирование Pt(II, IV) в присутствии других ионов остается на уровне 87–100%. Что же касается ионов Pd(II), то его хлоридные комплексы извлекаются исследуемыми ионитами на уровне 17–100% в зависимости от кислотности среды и типа сорбента. Ионы $[AgCl_2]^-$ извлекаются в этих условиях на нулевом уровне или уровне ошибки эксперимента.

Сопутствующие ионы неблагородных металлов сорбируются из многокомпонентных систем на высоком уровне: Fe(III) – 87–100% и Cu(II) – 96–100%, что ставит проблему их отделения от благородных металлов.

Разделение исследуемых ионов после их сорбции осуществляли по следующей схеме. Поскольку ионы Ag(I) отделяются на стадии со-

рбции, через колонку пропускали 0,001 М HCl для элюирования ионов Fe(III), а затем 0,5 М HNO₃ для вымывания ионов Cu(II). Десорбцию

Pt(II, IV) и Pd(II) осуществляли раствором тио- мочевины (80 г/л) в 0,5 М HCl.

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.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 504с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУРЬМОЙ

А.А. Дудкина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ann.star1207@gmail.com

Графитовые электроды значительно менее чувствительные для определения элементов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ), чем ртутноплёночные электроды, так как имеют меньшую поверхность. Использовать ртутноплёночные электроды для определения золота нельзя, потому что электроокисление амальгамы ртути происходит до потенциалов электроокисления золота и маскирует процесс электроокисления золота. Поэтому для определения золота методом ИВ используют или графитовые электроды (ГЭ) или ГЭ, модифицированные благородными металлами: свинцом, ртутью, висмутом и др. [1, 2]. Использование модифицированных электродов позволяет значительно повысить чувствительность определения элемента на ГЭ.

Целью данной работы было изучить возможность определения золота на ГЭ, модифицированных сурьмой.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «ТомьАналит», г. Томск), с трехэлектродной ячейкой. Рабочим служил графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления; электрод сравнения и вспомогательный электрод – насыщенный хлорид серебряный (х.с.э.). Электроосаждение осадка сурьма-золото проводили из раствора 1 М HCl при потенциале электроконцентрирования минус 0,4 В.

При электроокислении осадка золото-сурьма на вольтамперной кривой наблюдаются три пика. Пик при потенциале 0,0 В соответствует процессу электроокисления сурьмы с поверхности ГЭ; пик при потенциале плюс 0,4 В обусловлен процессом селективного электроокисления сурьмы с поверхности золотых центров; пик при потенциале плюс 0,8 В соответствует процессу электроокисления золота с поверхности ГЭ. При электроосаждении сурьмы на ГЭ ток электроокисления осадка сурьмы увеличивается с увеличением концентрации ионов сурьмы (III) в растворе. При увеличении содержания золота на поверхности электрода ток электроокисления сурьмы уменьшается, но появляется дополнительный анодный пик, ток которого обусловлен процессом электроокисления сурьмы с поверхности золотых центров. Суммарное количество осажденных на ГЭ количеств сурьмы остается постоянным. Ток промежуточного пика пропорционален как содержанию ионов сурьмы (III) в растворе, так и содержанию ионов золота (III). При исчезновении тока электроокисления сурьмы перестает увеличиваться и ток электроокисления промежуточного пика. В результате исследований было установлено, что определение сурьмы можно проводить как по пику электроокисления золота, так и по пику селективного электроокисления висмута из сплава с золотом. Наибольшая чувствительность определения до-

стигается при определении золота методом ИВ по пикам электроокисления золота с поверхности ГЭ, модифицированного сурьмой. Модифицирование поверхности ГЭ сурьмой значительно

увеличивает поверхность электрода, поэтому токи электроокисления золота больше при использовании Sb ГЭ, по сравнению с ГЭ.

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.
2. Стожко Н.Ю. // Журн. аналит. химии, 2005. – Т.60. – №6. – С.610–615.
3. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. – М.: 1978. – С.63.

ПОЛИМЕРНЫЙ ГЕЛЬ КАК ТЕСТ-СИСТЕМА ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТИТАНА

Ю.А. Зыкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.В. Лямина

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

Одним из необходимых методов тестирования эксплуатационных свойств материалов являются коррозионные испытания. Перед использованием биосовместимые сплавы испытывают на коррозию в растворах, близких по составу жидкой среде в организме человека, например, хлорид натрия [1], раствор Рингера [2]. Однако условия реальной эксплуатации предполагают их контакт как с жидкой средой, так и мышечной тканью, костной тканью и пр. В простейшем, такую среду можно представить как гель: жидкость в каркасе твердого тела.

Целью данной работы является оценка коррозионной устойчивости титана (ВТ1-0) в среде полимерного геля на основе метакриловых сополимеров в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Полимерные гели синтезировали по методике, описанной в [3]. Для получения гелей с нейтральной средой использовали метилмета-

крилат (ММА), метакриловую кислоту (МАК), полиэтиленгликоль (ПЭГ) (рН≈7); с кислой средой ММА-МАК-ПЭГ-CF₃COOH (рН≈3,5); со слабощелочной: ММА-МАК-ПЭГ-CF₃COONH₄ (рН≈8,5). ЦВА кривые регистрировали в ячейке, конструкция которой представлена в работе [4]. Из ЦВА кривых рассчитали значения токов и потенциалов коррозии, а также коэффициенты Тафеля для катодной (β_k) и анодной (β_a) ветвей (табл. 1).

В полимерном геле с рН=7 значение силы тока коррозии для титана при последующих регистрациях снижается. Поверхность титана становится пассивной, вероятнее, из-за образования оксидной пленки – результат взаимодействия окисленного титана с кислородом из ПЭГ, либо благодаря адсорбции полимерных молекул на поверхности металла. В кислой и щелочной средах значения сил токов коррозии увеличивается с каждой последующей регистрацией, что

Таблица 1. Параметры коррозии в зависимости от среды электролита при комнатной температуре

Состав геля	№	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, мкА/см ²	β_a , мВ	β_k , мВ
ММА-МАК-ПЭГ-CF ₃ COOH	1	-452	250±1	3,14±0,02	-1,937±0,003
	2	-501	322±2	3,72±0,01	-1,887±0,004
	3	-533	362±2	3,93±0,02	-1,940±0,005
ММА-МАК-ПЭГ	1	-408	54,4±0,2	0,379±0,008	-0,296±0,003
	2	-382	34,5±0,2	0,480±0,007	-0,267±0,002
	3	-417	31,6±0,2	0,796±0,008	-0,216±0,002
ММА-МАК-ПЭГ-CF ₃ COONH ₄	1	-644	36,8±0,1	0,655±0,009	-2,11±0,02
	2	-664	40,9±0,1	0,85±0,01	-1,98±0,02
	3	-697	45,0±0,1	1,40±0,02	-1,73±0,02

свидетельствует о падении коррозионной устойчивости. В слабощелочной среде происходит более плавное увеличение значений $I_{\text{корр}}$, примерно на 4 мкА, в то время как в электролите с CF_3COOH , значительно более сильное на 70 и 40 мкА при второй и третьей регистрации, соответственно. При этом, значения $I_{\text{корр}}$ титана в кислой среде на порядок выше.

Значения наклона Тафеля на катодных участках демонстрируют в нейтральной и слабощелочной среде снижение скорости разрядки электролита, в кислой среде значение β_k колеблется около некоторой средней величины. При этом скорость процесса катодной разрядки элект-

ролита самая низкая в нейтральной среде, она отличается от таковой в кислой и щелочной средах, практически на порядок.

Анализ анодных кривых показывает иную закономерность изменения наклона Тафеля. В кислой среде самая высокая скорость коррозии, в нейтральной – самая низкая, что вполне закономерно.

Для полного заключения о возможности использования полимерных гелей для оценки коррозионной устойчивости, необходимо сравнить представленные данные с результатами, получаемыми другими методами.

Список литературы

1. Masao Y., Shinobu U., Yataro K. Hybrid framework with cobalt–chromium alloy and gold cylinder for implant superstructure: Bond strength and corrosion resistance // *Journal of Prosthodontic Research*, 2016.– Vol.60.– №4.– P.274–281.
2. Ильин А.А., Гусев Д.Е., Чернышова Ю.В. и др. Исследование коррозионной стойкости биоматериалов на основе титана и никелида титана // *Технология легких сплавов*, 2007.– №3.– С.123–130.
3. Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // *Высокомолекулярные соединения*, 2005.– Т.47.– №11.– С.56–61.
4. Лямина Г.В., Зыкова Ю.А., Князева Е.П. Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов // *Вестник ТГУ. Химия*, 2016.– Т.6.– №4.– С.22–30.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАТИНЫ (IV) НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) СШИТЫМИ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНАМИ СО СТЕПЕНЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0,3 И 0,5 ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Е.И. Капитанова¹, К.М. Караникола¹, Ю.С. Петрова¹, Л.К. Неудачина¹, А.В. Пестов^{1,2}
Научный руководитель – к.х.н. Л.К. Неудачина

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

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22, bagazeeva.e@gmail.com

В последние годы в аналитической химии существенно возросло значение хелатообразующих сорбентов. В первую очередь это связано с необходимостью определения различных элементов в сложных объектах, где их непосредственное определение невозможно или сопряжено с большими трудностями. Публикуется большое число работ по синтезу новых и применению уже известных сорбентов. Ученые

находятся в поисках таких материалов, которые бы удовлетворяли определенным требованиям, были доступными и недорогими. Среди известных доступных видов хелатообразующих сорбентов на основе природных органических полимеров можно выделить хитозан и его различные производные.

Объектами исследования выступали сшитые глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхи-

тозаны со степенями замещения атомов водорода аминогрупп 0,3 и 0,5 (СЭХ 0,3 и СЭХ 0,5, соответственно). Цель работы – изучить влияние концентрации платины (IV) на селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) СЭХ с различными степенями модифицирования из растворов сложного состава.

Сорбционный эксперимент проводился в динамических условиях при начальной концентрации ионов переходных металлов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, рН 5,0. Соотношение концентраций ионов платины (IV) и палладия (II) в исследуемых растворах составило 1:1 и 2:1, соответственно. Для получения динамических выходных кривых исходный раствор пропускали через патрон с сорбентом массой 0,1000 г, выходящий раствор собирали порциями по 10,0 см³. Концентрации ионов металлов в полученных таким образом растворах контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP6500.

В результате сорбционного эксперимента в динамическом режиме при соотношении концентраций Pd:Pt в исходном растворе 1:2 и 1:1 получены динамические выходные кривые сорбции хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) в присутствии ионов переходных металлов (кобальта (II), кадмия (II), меди (II), никеля (II), цинка (II)) СЭХ 0,3, 0,5. Установлено, что в наибольшей степени СЭХ извлекаются хлоридные комплексы палладия (II), в то время как хлоридные комплексы платины (IV) сорбируются в меньшей степени. Сорбции благородных металлов в наибольшей степени мешают ионы меди (II), сорбция остальных ионов металлов полностью подавляется.

Исходя из вида полученных динамических

выходных кривых сорбции ионов металлов установлено, что ионы палладия (II) вытесняют ионы остальных уже сорбированных металлов с поверхности СЭХ, что свидетельствует о большей устойчивости хелатных комплексов палладия (II) с функциональными группами N-2-сульфоэтилхитозана. Хлоридные комплексы платины (IV) извлекаются сорбентом из раствора с соотношением концентраций Pd:Pt равным 1:1 в значительно меньшей степени, чем при соотношении концентраций 1:2. Следовательно, селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) в данном случае более высокая. При соотношении концентраций Pd:Pt, равном 1:1, селективной сорбции благородных металлов не мешают не только ионы никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и цинка (II), но и ионы меди (II).

Установлено, что динамическая емкость сульфоэтилированных хитозанов по отношению к хлоридным комплексам платиновых металлов закономерно уменьшается с увеличением степени модифицирования СЭХ. Данное явление объясняется тем, что с увеличением количества сульфоэтильных групп в составе хитозана уменьшается основность донорных атомов азота, как следствие уменьшаются устойчивость комплексных соединений ионов металлов с аминогруппами и сорбционная емкость. В соответствии с принципом достижения высокой селективности, данное обстоятельство повышает селективность извлечения ионов палладия (II) из растворов в присутствии как платины в двойном избытке, так и ионов переходных металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00110 мол_а.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ag(I) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИАДИАЗОЛТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, И ДИТИЗОНА

А.И. Кашкевич, О.В. Буйко

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

Сибирский федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, a-n-n07@mail.ru

Практическое использование серебра в различных областях науки и техники определяет необходимость разработки чувствительных, экс-

прессных и относительно недорогих методик его определения. Среди методов определения элементов недорогим, простым и достаточно чув-

ствительным является фотометрический. Для повышения селективности и чувствительности фотометрического определения элементов применяют их предварительное сорбционное концентрирование с использованием кремнезёмов различной природы. Для концентрирования серебра целесообразно использовать кремнезёмы, химически модифицированные серосодержащими группами (ХМК). Отсутствие собственной окраски у матрицы сорбентов – кремнезёмов, способствует использованию их при разработке сорбционно-фотометрического определения серебра непосредственно в фазе сорбента.

В данной работе предложена методика сорбционно-фотометрического определения Ag(I) в виде его разнолигандного комплекса с тиадиазолтиольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля (ТДТС), и дитизоном.

ТДТС количественно (98,0–99,9%) извлекает серебро (I) из слабокислых растворов азотной кислоты в диапазоне 3 М HNO₃ – pH 4, и времени установления равновесия сорбции не превышающем 5 мин. Комплексы Ag(I) с привитыми на поверхности кремнезёма тиадиазолтиольными группами не имеют собственной окраски, что делает невозможным его фотометрическое определение в фазе сорбента. Короткая пропильная ножка, с помощью которой, закреплены функциональные группы на поверхности кремнезёма, приводит к образованию координационно-ненасыщенных комплексов (по привитому лиганду) [1], что приводит к возможности координации внешнего лиганда из раствора с образованием разнолигандных комплексов на поверхности. Дитизон выбран в качестве внешнего лиганда, поскольку образует с Ag(I) окрашенные комплексы.

Обработка поверхностных комплексов Ag(I)

Список литературы

1. Лисичкин Г.В. *Химия привитых поверхностных соединений.* – М.: Физматлит, 2003. – 592с.

с тиадиазолтиольными группами силикагеля водно-этанольным раствором дитизона приводит к образованию разнолигандного комплекса интенсивно окрашенного в оранжевый цвет. Комплекс содержит во внутренней координационной сфере серебра (I) тиадиазолтиольные группы сорбента и дитизон. Спектры диффузного отражения поверхностного разнолигандного комплекса Ag(I) представляют широкие полосы с максимумом при 460 нм. Растворы дитизона ($5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М) в 50%-ном растворе этилового спирта приводят к максимальному развитию окраски на поверхности сорбента, время установления равновесия не превышает 5 мин.

Эффект образования интенсивно окрашенного разнолигандного комплекса Ag(I) с тиадиазолтиольными группами, закрепленными на поверхности силикагеля, и дитизоном использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения серебра в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,5 мкг серебра на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 15 мкг серебра на 0,1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 2 мкг серебра, не превышает 0,05.

Разработанная методика использована при определении серебра в природных водах. Правильность полученных результатов подтверждали методом «введено-найденно» и сопоставляли с результатами, полученными независимым атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом. Методика сорбционно-фотометрического определения серебра характеризуется высокой воспроизводимостью и правильностью.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ СО СТЕПЕНЬЮ МОДИФИЦИРОВАНИЯ 1,6

А.В. Кобякова¹, Ю.С. Петрова¹, Л.К. Неудачина¹, А.В. Пестов^{1,2}

Научные руководители – к.х.н., ассистент Ю.С. Петрова; к.х.н. Л.К. Неудачина

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

²Институт органического синтеза УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22

В настоящее время комплексообразующие сорбенты на основе различных синтетических полимеров широко используются для предварительного разделения и концентрирования ионов металлов. Важной характеристикой таких материалов являются их кинетические свойства, которые, во-первых, определяют экспрессность анализа в целом. Во-вторых, варьируя время контакта фаз в системе «раствор солей металлов – сорбент», в ряде случаев можно добиться существенного увеличения селективности сорбции.

Объектом исследования является сульфозэтилированный полиаллиламин со степенью модифицирования атомов водорода аминогруппы 1,6, сшитый глутаровым альдегидом (СЭПАА 1,6).

Исследование кинетики сорбции ионов металлов сульфозэтилированным полиаллиламином проводили методом ограниченного объема в аммиачном буферном растворе при pH 6,0 при совместном присутствии в растворе ионов серебра (I), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II), магния (II), кальция (II), бария (II), стронция (II).

В результате эксперимента были получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАА 1,6. Было установлено, что СЭПАА 1,6 селективно извлекает ионы серебра (I). Сорбция остальных ионов металлов подавляется. Равновесие в системе «сорбент – раствор соли металла» устанавливается в течение 5 минут контакта фаз. При этом достигается сорбция ионов серебра (I), равная 95 мкмоль/г. Наибольшее мешающее влияние на сорбцию серебра (I) оказывают ионы меди (II), однако их сорбция не превышает 0,01 мкмоль/г.

Была проведена математическая обработка интегральных кинетических кривых сорбции ионов серебра (I). В настоящей работе для данной цели были использованы модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и

Еловича [1, 2].

Для определения значений параметров данных моделей для ионов серебра (I) проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета OriginPro 8.0. Для установления модели, наилучшим образом описывающей сорбцию ионов металлов СЭПАА 1,6, сравнивали коэффициенты корреляции R². Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и уравнения Еловича для СЭПАА 1,6, полученные при обработке интегральной кинетической кривой сорбции ионов серебра (I) по моделям химической кинетики

Модель псевдо-первого порядка		
$k_1, \text{мин}^{-1}$	$a_e, \text{ммоль/г}$	R^2
523400	0,095	0,985
Модель псевдо-второго порядка		
$k_2, \text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	$a_e, \text{ммоль/г}$	R^2
28,9	0,095	0,985
Уравнение Еловича		
$\beta, \text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	$\alpha, \text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2
880,301	4,328	0,982

Из полученных данных (табл. 1) можно заключить, что наилучшим образом полученные данные описываются моделями псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка. Это свидетельствует о том, что скорость сорбции ионов серебра (I) сульфозэтилированным полиаллиламином лимитируется стадией химического взаимодействия иона металла с функциональными группами сорбента. Обращает на себя внимание тот факт, что рассчитанные в результате обработки значения равновесной сорбции серебра (I) ($a_e, \text{ммоль/г}$) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, установлено, что исследу-

емый сорбент – сульфозетилованный полиаллиламин со степенью модифицирования 1,6 – является перспективным материалом для селективной и экспрессной сорбции ионов серебра (I) в присутствии ряда сопутствующих ио-

нов металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-00110 мол_а.

Список литературы

1. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // *Separ. Purif. Method*, 2000.– Vol.29.– №2.– P.189–232.
2. Cheung W.H., Ng J.C.Y. McKay G. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2003.– Vol.78.– №5.– P.562–571.

ВОЗМОЖНОСТИ ДРЕНАЖНО-ПРОМЫВНОЙ ТЕРАПИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНОЛИТА И КАТОЛИТА В МЕДИЦИНЕ

А.В. Ковальский, М.Д. Тусупова

Научные руководители – д.т.н., профессор Г.В. Смирнов; к.х.н. И.А. Екимова

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 40

Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

При наличии множества методов лечения гнойных ран частота хирургической инфекции сохраняется на уровне 35–45%, причем доля внутригоспитальной инфекции составляет 12–22%, а летальность достигает 25%. В связи с возникновением гнойных ран в послеоперационный период длительность госпитализации в среднем увеличивается с 10,5 до 17,4 дней при выполнении экстренных операций, с 16,9 до 33,6 дней – при плановых операциях, с 13,6 до 22,8 дней – в группе больных, перенесших абдоминальные операции.

Проект нацелен на создание технологии и аппаратуры для лечения гнойных и хронических ран для людей и животных. Методика основана на использовании вакуум дренажно-промывной терапии с использованием активированной воды: анолит и католит. Анолит применяют на первом этапе лечения как антисептик, а католит используют на завершающем этапе как стимулятор роста тканей. В католите возбуждают инфразвуковые колебания мощностью от 10^{-2} до 1 Вт/см² непрерывно и циклически варьирующиеся в диапазоне от 10 до 30 Гц. Для реализации разработанной методики необходимо создать аппаратуру, которая позволит осуществлять комплекс всех операций процесса лечения. Для оценки эффективности разработанной методики лечения гнойных ран были сформированы три группы по 40 человек в каждой. В первой группе – группе сравнения (ГС), лечение про-

водилось традиционным способом. Во второй – контрольной (КГ), для лечения незаживающих ран использовали вакуум-терапию по способу – прототипу. В третьей – основной группе (ОГ), у которых в комплексе лечения трофических язв и длительно незаживающих ран использовали вакуум-терапию по заявляемому способу.

Применение способа – прототипа (группа КГ), по сравнению с традиционным методом лечения (группа ГС), показало заметное очищение ран от наложений фибрина и участков некрозов, уменьшению площади поражения и глубины ран, формированию розовых грануляций и ускоренной краевой эпителизации. Лечение по разработанной методике (группа ОГ) по сравнению с лечением по способу-прототипу (группа КГ) еще более улучшало состояние ран. Это позволяло сократить сроки лечения. Длительность лечения больных группы лечащейся по заявляемому способу составляла (группа ОГ) $15,3 \pm 2,9$, лечащаяся по способу-прототипу (группа КГ) составила $19,7 \pm 3,1$ суток против группы (ГС), лечившийся по традиционной технологии $24,3 \pm 3,9$ суток. Лечение по методике не вызывало болезненных ощущений или каких-то других осложнений. Цитологические исследования показали, что применение разработанной методики лечения способствовало снижению количества клеток, определяющих острую фазу воспаления и рост числа клеток, формирующих репаративные процессы.

Результаты эксперимента свидетельствуют о значительном улучшении состояния ран при лечении по разработанному методу терапии, что позволило проводить пластические этапы закрытия раны практически в 1,5–2 раза быстрее,

чем при применении традиционного способа лечения. При лечении по разработанной нами методике лечение происходило ещё быстрее, что позволило проводить этапы закрытия раны практически в 2,5–4 раза быстрее.

Список литературы

1. Суфияров Р.С., Габидуллин З.Г., Ахтариева А.А., Туйгунова В.Г. // Вестник ЮУрГУ, 2011. – №26. – С.108–111.
2. Покровский В.И. // Эпидемиология и инфекционные болезни, 1996. – №2. – С.4–9.
3. Способ лечения острых и хронических ран: пат. 2555392 Рос. Федерация №2013147345/14; заявл. 23.10.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. – №19. – 2с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПСИХОТРОПНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА ФАГОЦИТАРНУЮ АКТИВНОСТЬ НЕЙТРОФИЛЬНЫХ ЛЕЙКОЦИТОВ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА *in vitro*

А.А. Ланг, Е.В. Плотников

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

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

В настоящее время, в мировой практике не отмечено применение антиоксидантов и иммуномодуляторов на основе лития. Хотя соли лития доказали свою эффективность в медицине с 1950-х годов, применение их в качестве антиоксидантов осталось не рассмотренным. Поэтому созданные и изученные антиоксиданты на основе лития (аспартат и глутамат лития) являются перспективными для создания психотропных препаратов, а в целом концепция психотропных антиоксидантов обладает мировой новизной [1].

Важным этапом для создания препаратов на основе солей лития является проведение *in vitro* анализов для изучения иммуномодулирующих свойств антиоксидантов на основе солей лития. Поэтому была проведена оценка воздействия солей лития, обладающих антиоксидантной активностью, на фагоцитарную активность нейтрофильных лимфоцитов.

Фагоцитарный иммунитет является филогенетически наиболее древним и остается важнейшим компонентом, базисом для формирования и поддержания неспецифической резистентности организма. Изменение фагоцитарной активности считают важной составляющей общей характеристики иммунного статуса, способного нарушаться при различных заболеваниях.

Исследование влияния антиоксидантов лития на поглотительную способность нейтрофилов, активность фагоцитоза, завершенность процессов фагоцитоза в различных концентрациях позволит оценить неспецифическое звено клеточного иммунитета.

Определение фагоцитарной активности нейтрофилов проводили по известной методике [2]. Метод основан на способности полиморфноядерных лейкоцитов периферической крови связывать на своей поверхности, поглощать и переваривать микробную тест-культуру.

Синтезированные соединения на основе солей лития исследовали в виде водного раствора в терапевтических концентрациях в пересчете на ионы лития (0,6 ммоль/л ионов Li^+). Результаты исследования влияния наиболее перспективных психотропных антиоксидантов на основе солей лития на фагоцитарную активность нейтрофильных лейкоцитов крови человека *in vitro* представлены в таблице 1.

Для сравнения показаны параметры карбоната лития (широко используемого литиевого психостабилизатора) и аспартата лития (антиоксиданта с психостабилизирующими свойствами).

Небольшое стимулирующее влияние пока-

Таблица 1. Влияние антиоксидантов на основе солей лития на фагоцитарную активность нейтрофилов крови человека *in vitro*

Название	Показатель		
	Процент активных нейтрофилов	Поглотительная способность нейтрофилов	Процент завершенности фагоцитоза
Контроль	54±5%	11±3	63±7%
Карбонат лития	64±6%	9±3	75±7%
Аскорбат лития	59±7%	9±4	69±8%
Аспаргат лития	64±5%	11±3	82±7%
Глутамат лития	52±7%	13±5	60±7%

зано у аскорбата и аспартата лития на количество активных нейтрофилов. Также значительно стимулируется завершенность фагоцитоза. Особенно заметно повышение отмечено при воздействии аспартата лития. При воздействии карбоната лития данный показатель также повышен. Что, в общем, отражает повышение функциональной активности нейтрофилов *in vitro*. Глутамат лития не оказал заметного влияния на все исследованные параметры, что согласуется с

данными предыдущих исследований.

Из полученных результатов видно, что аспаргат лития способен повышать параметры фагоцитоза, таким образом, обладает стимулирующим действием на иммунокомпетентные клетки. Это позволяет предположить положительное иммуностропное влияние на организм человека.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 15-04-01110

Список литературы

1. Plotnikov E, Voronova O, Linert W, Martemianov D, Korotkova E, Dorozhko E, Astashkina A, Martemianova I, Ivanova S, Bokhan N. *Antioxidant and Immunotropic Properties of some Lithium Salts. J App Pharm Sci.*, 2016.– 6(1).– 086–089.
2. Новиков Д.К., Новикова В.А. *Оценка иммунного статуса.*– М.: Витебский медицинский университет, 1996.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ФАРМАКОКИНЕТИКИ ИННОВАЦИОННОГО АНТИТРОМБОТИЧЕСКОГО СРЕДСТВА

К.А. Леонов, Д.А. Вишенкова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonov_k90@mail.ru

Высокая смертность и инвалидизация от сердечно-сосудистых заболеваний – одна из ключевых проблем медицины. Их доля в общей смертности в России составляет 57%. Основная причина этого явления – атеросклероз, развивающийся при наличии большого количества липопротеинов низкой плотности, которые малорастворимы и склонны к выделению в осадок кристаллов холестерина и формированию атеросклеротических бляшек в сосудах. Наличие таких бляшек вследствие повышения агрегаци-

онной способности тромбоцитов способствует образованию тромбов, которые могут внезапно перекрыть кровоток. Тромбообразование наряду с артериальной гипертензией и ишемией тканей сердца и головного мозга приводят к развитию таких смертельно опасных состояний, как: острый коронарный синдром, инфаркт миокарда, инсульт.

Для профилактики тромбообразования используют ингибиторы агрегации тромбоцитов (антиагреганты) с различным механизмом дей-

ствия. В связи с ограничениями и побочными эффектами применения современных распространённых антиагрегантов, таких как Аспирин, Клопидогрел, Дипиридамол, актуален поиск новых средств профилактики тромбообразования [1–2].

Синтезировано новое инновационное лекарственное средство, представляющее собой производное индолинона, а именно 2-[2-[5-(гидроксиметил)-3-метил-1,3-оксазолидин-2-илиден]-2-цианэтилиден] индолин-3-он (кодовое название – GRS) и показавшее при первичном скрининге положительный результат в тесте «Специфическая активность» на мышцах и крысах [3–4].

Для регистрации субстанции и ее готовой лекарственной формы, а также последующих испытаний на людях необходимы различные доклинические исследования, на этапах которых производятся многочисленные определения изучаемого вещества в биологических объектах. Разработка и валидация методик количественного определения является важнейшей задачей для осуществления подобных исследований.

Целью настоящей работы являлась разработка и валидация методик количественного определения GRS в плазме крови и внутренних органах лабораторных животных с помощью методов ВЭЖХ и ВЭЖХ/МС.

Количественное определение GRS в плазме крови крыс проводили методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием на приборе Милихром А-02 (ЗАО «ЭкоНова», г. Новосибирск, Россия). Предел количественного определения, согласно разработанной методике, составляет 10 нг/мл.

Количественное определение GRS в образцах внутренних органов крыс проводили методом ВЭЖХ/МС на масс-спектрометре QTRAP 4500 (AB Sciex, США) в комплексе с жидкостным хроматографом 1260 Infinity (Agilent Technologies, США). Предел количественного определения, согласно разработанным методикам, варьируется в пределах от 0,1 до 1 нг/мл [5].

Все разработанные методики были валидированы согласно требованиям «Руководства по экспертизе лекарственных средств. Том 1» (Россия, 2013), «Guidance for Industry: Bioanalytical method validation» (FDA, США, 2001) и «Guideline on validation of bioanalytical methods» (EMA, Англия, 2009).

С помощью разработанных методик проведен анализ образцов плазмы крови и внутренних органов крыс, получены фармакокинетические профили GRS и исследованы всасывание, выведение, распределение и кумуляция новой фармацевтической субстанции.

Список литературы

1. Ольбинская Л.И., Гофман А.М. *Лечение и профилактика тромбозов.* – М: Вагриус, 2000. – 196с.
2. Чарная М.А., Морозов Ю.А. // *Кардиология и сердечно-сосудистая хирургия*, 2009. – №1. – С.34–40.
3. Граник В.Г., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б. // *Успехи химии*, 1996. – Т.66. – №8. – С.792–807.
4. Leonov K.A., Bakibaev A.A. // *Наукоемкие химические технологии – 2016: материалы XVI Международной научно-технической конференции с элементами школы молодых ученых.* – М: МГТУ МИРЭА, 2016. – С.125.
5. Leonov K.A. // *Innovations in Mass Spectrometry: Instrumentation and Methods (IN-NMS-2016): materials of 2-nd International Conference.* – М: Первый МГМУ им. И.М. Сеченова, 2016. – С.65–66.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

А.А. Лилявина, А.С. Гашевская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

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

Наночастицы (НЧ) меди вызывают значительный интерес исследователей, как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения и

имеют широкие перспективы использования в производстве катализаторов, химических сенсоров, антибактериальных препаратов, смазываю-

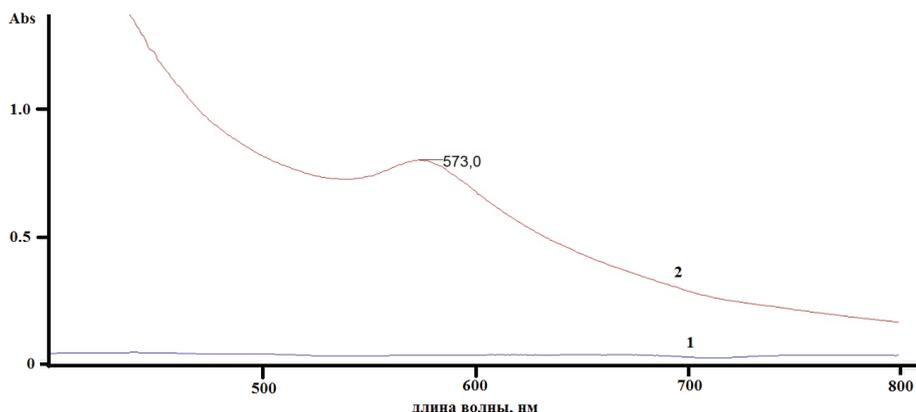


Рис. 1. УФ/ВИД-спектр поглощения полученных НЧ меди

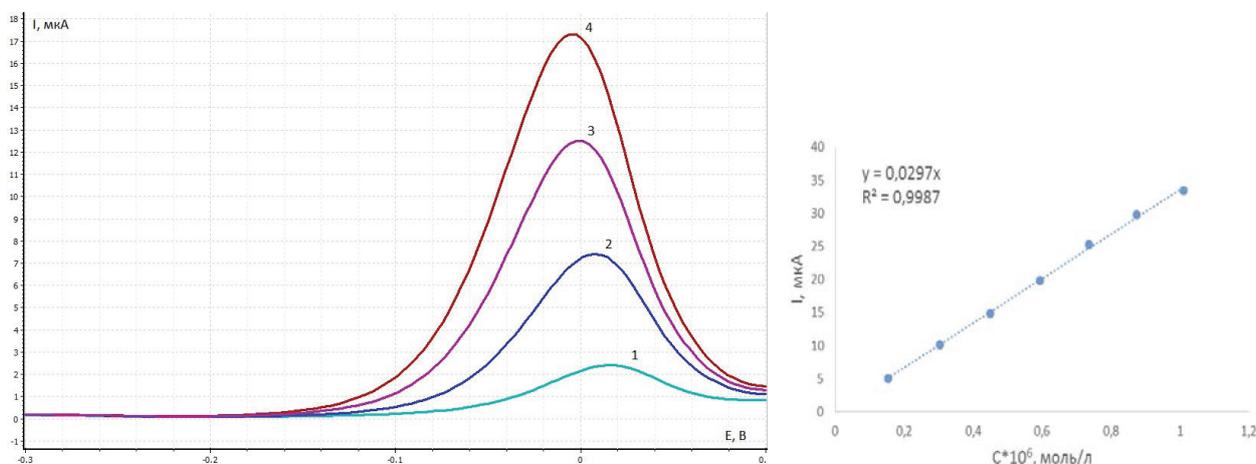


Рис. 2. а – Анодная вольтамперограмма окисления НЧ меди на амальгамном электроде (1 – фоновый электролит – 0,2 М муравьиной кислоты; 2, 3, 4 – добавки 100 мкл НЧ меди); б – градуировочная зависимость тока окисления ионов Cu^{2+} (ГСО 7998-93) от их концентрации в растворе 0,2 М муравьиной кислоты

щих, тепло- и электропроводящих материалов и т.д. Однако в настоящее время в литературе имеются лишь ограниченные сведения, касающиеся получения НЧ меди и их стабилизации в водных растворах.

Целью данной работы является получение стабильных НЧ меди химическим восстановлением ацетата меди гипофосфитом натрия, и их характеристика инструментальными методами анализа.

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.

Для характеристики полученных НЧ меди в работе применялись следующие инструментальные методы:

- спектроскопия в видимой и УФ-областях;
- инверсионная вольтамперометрия (ИВА).

Согласно данным рисунка 1 при $\lambda_{max} = 573,0$ нм наблюдается характерная полоса поглоще-

Таблица 1. Результаты вольтамперометрического определения ионов Cu^{2+} на амальгамном электроде

Введено $C \cdot 10^{-7}$, моль/л	Найдено $C \cdot 10^{-7}$, моль/л	Δ , %
1,53	1,49	2,28
3,03	3,00	0,82
4,50	4,42	1,8
5,94	5,89	0,88
7,36	7,52	2,18
8,75	8,84	1,07
10,11	9,94	1,73

ния НЧ меди, соответствующая поверхностному плазмонному резонансу наночастиц меди в соответствии с литературными данными.

Для количественного определения НЧ меди, использовался метод ИВА. На рисунке 2 представлены вольтамперограмма окисления НЧ меди и градуировочная зависимость тока окисления меди от концентрации ионов Cu^{2+} (ГСО 7998-93).

Правильность градуировочного графика проверена методом «введено – найдено» и пред-

ставлена в таблице 1.

Содержание НЧ меди, стабилизированных хитозаном в 1 мл раствора составило $8,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Полученные НЧ планируется использовать для получения биоконъюгатов на основе НЧ меди и иммуноглобулина человеческого против клещевого энцефалита, которые в дальнейшем могут быть использованы для разработки электрохимического иммуносенсора.

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ТАРТРАЗИНА И ПОНСО 4R В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

О.И. Липских

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Синтетические красители еще с 19 века используются для подкрашивания различных пищевых продуктов, делая их более привлекательными для потребителей. Однако большинство из них небезопасны для здоровья человека. Они могут вызывать различные заболевания: аллергические реакции, заболевания почек, печени и многие другие. Азокрасители, кроме того, могут являться потенциальными канцерогенами, т.к. при восстановлении азогруппы, входящей в их состав, происходит образование ароматических аминов [1]. Строгий контроль качества пищевых продуктов заставляет искать новые, экспрессные, недорогие способы определения синтетических красителей. Электрохимические методы в последнее время активно применяются для этих целей. Известны электрохимические способы совместного определения Понсо 4R и Тартразина [2, 3].

Целью данной работы является разработка способа совместного определения Понсо 4R и Тартразина в пищевых продуктах методом вольтамперометрии.

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка пред-

ставляла собой углеродсодержащий электрод, модифицированный углеродными чернилами. Их готовили путем смешивания микрокристаллического графита с полистиролом в среде дихлорэтана. 1мкл суспензии наносили на поверхность углеродсодержащего электрода и сразу после испарения растворителя использовали в работе. Хлоридсеребряные электроды использовали в качестве вспомогательного и электрода сравнения. Съемку вольтамперограмм проводили с помощью катодной вольтамперометрии

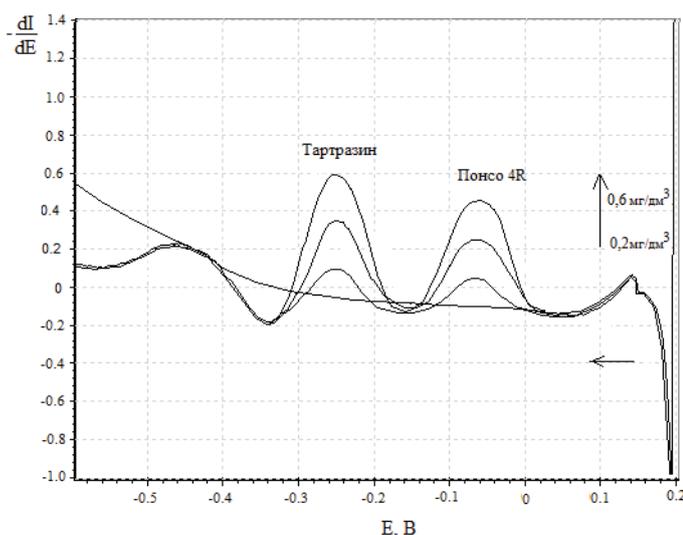


Рис. 1. Вольтамперограммы электровосстановления Понсо 4R и Тартразина на МЭ в буфере Бриттона-Робинсона ($\text{pH } 2,0$) в зависимости от концентрации: $C = 0,2 - 0,6 \text{ мг/дм}^3$, $W = 100 \text{ мВ/с}$

Таблица 1.

Объект анализа	Содержание, мг/кг		Допустимое содержание, мг/кг	
	Тартразин	Понсо 4R	Понсо 4R	Тартразин
Карамель «Апельсин»	42±3	38±3	50	300
Мармелад «Желейно-формовой»	36±3	31±3		
Мармелад «Многослойный»	43±4	46±4		

в режиме первой производной. Фоновым электролитом служил буфер Бриттона-Робинсона с рН 2,0. Для контроля рН применяли лабораторный рН-метр-150М (Россия).

Как видно из рисунка 1, оба красителя проявляют электрохимическую активность в катодной области потенциалов при $E = -0,05$ В для Понсо 4R и $E = -0,23$ В для Тартразина.

Были построены градуировочные характеристики каждого красителя в присутствии друг друга. Линейный диапазон определяемых кон-

центраций наблюдается от 0,02 до 0,91 мг/дм³ для Понсо 4R ($y = 3,688x + 0,0344$, $R^2 = 0,9958$) и от 0,02 до 0,57 мг/дм³ для тартразина ($y = 3,9411x + 0,0396$, $R^2 = 0,9986$). Пределы обнаружения, рассчитанные по 3S критерию оказались равны 0,011 и 0,013 мг/дм³ соответственно.

Были проанализированы три вида мармелада, содержащие оба красителя. Во всех трёх образцах содержание синтетических красителей не превышает допустимой нормы согласно СанПиН 2.3.2 1293-03.

Список литературы

1. K.T. Chung // *J. Environ. Sci. and Health. Part C.*, 2016. – Vol.34. – №4. – P.233–261.
2. J. Zhang, X. Wang, S. Zhang etc. // *J. Electrochem. Soc.*, 2014. – Vol.161. – №9. – P.453–457.
3. Y. Zhang, L. Hu, X. Liu // *Food Chem.*, 2015. – №166. – P.352–357.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ СолИнг ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И СЕРОВОДОРОД СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

И.А. Меньшиков

Научный руководитель – д.х.н. А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, info@psu.ru

Одним из наиболее простых способов защиты от коррозии является введение в агрессивную среду веществ – ингибиторов коррозии – которые уже при малых концентрациях позволяют существенно снизить скорость коррозии. В качестве основных компонентов ингибирующих композиций в настоящее время широко применяются первичные-вторичные-третичные амины, ЧАС, фосфорорганические соединения, непредельные спирты, имидазолины и другие [1–2]. Растущие требования к ингибиторам коррозии со стороны нефте- и газодобывающих компаний стимулируют разработку новых основ для ингибиторов коррозии и составление оптимальных ингибирующих композиций, отвечающих всем требованиям отрасли. В данной рабо-

те будут рассмотрены результаты исследования ингибирующих композиций СолИнг ИК-4(А) и ИК-4(Б) на основе смеси непредельных спиртов и высокомолекулярных азотсодержащих соединений российского производства в солянокислых и сероводород содержащих средах.

Исследования проводили в растворах соляной кислоты концентрации 0,01–2 моль/л, а также в растворах, содержащих 0,1 моль/л соляной кислоты и 100 мг/л H₂S, концентрация ингибиторов (C_{инг}) в растворах варьировалась от 0,01 г/л до 0,2 г/л. Гравиметрические и электрохимические исследования осуществлялись в условиях естественной аэрации при температуре среды 20 °С. При гравиметрических испытаниях время экспозиции образцов составляло 24 часа. Ме-

таллические образцы для испытаний были изготовлены из стали марки Ст3. Поляризационные кривые получали при помощи потенциостата/гальваностата Solartron 1280С, электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый.

Гравиметрические испытания в растворах 0,01–0,1–1,0–2,0М растворах соляной кислоты показали, что исследуемые композиции эффективно снижают скорость коррозии – защитный эффект возрастает с ростом концентрации кислоты и достигает значений порядка 95% для композиции ИК-4(А) и 92% для ИК-4(Б) в 2М HCl при $C_{инг} = 0,2$ г/л. В более разбавленных растворах HCl защитный эффект композиций снижается и находится в диапазоне 39–88% для ИК-4(А) и 68–85% для ИК-4(Б) в зависимости от концентрации HCl. По результатам анализа поляризационных кривых выявлено, что исследуемые композиции обладают смешанным характером ингибирования с преимущественным торможением катодного процесса, что проявляется в снижении значений катодного и анодного токов и увеличении наклонов соответствующих Тафелевых участков на поляризационных кривых.

В среде 0,1 М HCl, содержащей 100 мг/л H₂S исследуемые композиции проявляют высокий защитный эффект уже при малых концентраци-

ях (0,01 г/л) – 77% для композиции ИК-4(А) и 71% для ИК-4(Б). С ростом концентрации ингибитора в растворе защитный эффект для обеих композиций растёт и достигает 90 и 84% соответственно для ИК-4(А) и ИК-4(Б) при $C_{инг} = 0,2$ г/л. Эффективность в сероводородсодержащей среде также подтверждается из поляризационных кривых – оба состава эффективно тормозят как катодный, так и анодный парциальные процессы. При введении ингибиторов в рабочий раствор на поляризационных кривых наблюдается увеличение наклонов катодных и анодных Тафелевых участков, снижение величин катодного и анодного токов. Расчеты по поляризационным кривым показали (по величине тока коррозии), что защитный эффект составил 79 и 66% соответственно для ИК-4(А) и ИК-4(Б) при $C_{инг} = 0,1$ г/л.

Исследованные композиции СолИнг ИК-4(А) и ИК-4(Б) позволяют обеспечить высокую степень защиты малоуглеродистой стали Ст3 в широком интервале сред и концентраций агрессивного компонента. Исследуемые композиции эффективно тормозят катодный процесс, что особенно важно в присутствии в среде сероводорода, который является стимулятором катодного процесса, следствием чего может послужить водородное охрупчивание металла.

Список литературы

1. Matjaz̄ Finšgar, Jennifer Jackson // *Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. Corrosion Science.* – 86. – P.17–41.
2. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. // *Физико-хими-*

ческие аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями. Успехи химии, 2012. – 81. – 12. – С.1133–1145.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОНСО 4R (E124) И ЖЕЛТОГО СОЛНЕЧНОГО ЗАКАТА (E110) 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, ivanova@tpu.ru

Расширение ассортимента пищевого сырья и современные пищевые технологии с различными видами воздействия на сырье и продукты приводят к колебаниям цвета готовых продуктов. Поэтому непрерывно растет необходимость стабилизации и восстановления их цвета с по-

мощью пищевых добавок, прежде всего – синтетических пищевых красителей [1].

В связи с существующей проблемой отсутствия единой нормативной этики использования синтетических красителей в пищевой промышленности возникает проблема импорта и экспор-



Рис. 1. Синхронное сканирование синтетических пищевых красителей: 1 – желтый солнечный закат (E110); 2 – понсо 4R (E124)

та продуктов питания, содержащих красители, разрешенные в одной стране и запрещенные в другой, а также опасность их замены, что приводит к фальсификации продукции.

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики совместного определения синтетических пищевых красителей понсо 4R (E124) и желтого солнечного заката (E110) в безалкогольных напитках.

Выбор флуориметрического метода анализа обусловлен его высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью по сравнению с другими известными методами (спектрофотометрическими, электрохимическими и хроматографическими), поэтому он особенно эффективен для определения низких содержаний искомых веществ.

Синтетический пищевой краситель желтый солнечный закат используется для окрашивания многих продуктов питания в оранжевый цвет. Понсо 4R используется для окрашивания продуктов питания в красные оттенки. Смесь красителей E110 и E124 часто используется при окрашивании пищевых продуктов в коричневый цвет.

Пищевая добавка E110 вызывает аллергические реакции, а также часто является причиной несварения желудка, рвоты, болей в животе,

неприятия пищи. Краситель E124 является потенциальным канцерогеном и может спровоцировать развитие онкологических заболеваний. Кроме того оба красителя E110 и E124 являются причиной гиперактивности и снижения концентрации внимания у детей.

В связи с этим данные красители запрещены для использования в пищевой промышленности во многих странах мира, например Норвегии, Финляндии, США, но в России и Украине красители E110 и E124 разрешены для окрашивания продуктов питания в пределах допустимой нормы [2].

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости «Флюорат-02-Панорама» в синхронном режиме сканирования при смещении монохроматора 60 нм (рис. 1).

Как видно из рисунка 1 при данном режиме сканирования наблюдается два пика: 280 нм – длина волны возбуждения желтого солнечного заката и 340 нм – длина волны возбуждения понсо 4R.

Проведенные исследования в дальнейшем позволили качественно и количественно определить наличие двух красителей в смеси, что затруднено известным спектрофотометрическим методом анализа.

Список литературы

1. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. *Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение.* – Спб.: ГИОРД, 2008. – 240с.
2. Смирнов Е.В. *Пищевые красители. Справочник.* – СПб.: Издательство «Профессия», 2009. – 352с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВА Fe_2O_3 И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА

М.С. Остапенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.М. Дубова

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

Создание методик количественного определения и идентификации наночастиц методом вольтамперометрии является актуальной задачей, т.к. уникальные физические и химические свойства наночастиц металлов, в том числе Fe_2O_3 , позволяют использовать их в различных отраслях народного хозяйства из-за широкого спектра возможностей применения в медико-биологических, оптических и электронных полях [1, 2].

Цель работы состоит в изучении электрохимического поведения наночастиц Fe_2O_3 методами вольтамперометрии, а также разработка методик их идентификации и количественного определения в различных объектах; изучение устойчивости наночастиц Fe_2O_3 с различными покрытиями в модельных растворах желудочного сока.

Изучены электрохимические превращения наночастиц Fe_2O_3 с поверхности УПЭ при его катодной и анодной поляризации. Все исследования проведены на фоне электролита раствора трилона Б.

Катодные и анодные вольтамперные кривые электропревращений наночастиц Fe_2O_3 регистрировались в постоянно токовом (1-ая производная) режиме. Для изучения влияния фонового электролита на вид вольтамперных кривых наночастиц Fe_2O_3 из УПЭ проводилось выдерживание УПЭ с различным содержанием наночастиц Fe_2O_3 в фоновом электролите без наложения потенциала на электрод в течение различного времени.

Вид вольтамперных кривых при выдержки УПЭ с наночастицами Fe_2O_3 в фоновом электролите в течение различного времени не изменялся (не происходило появление дополнительных сигналов и сдвиг потенциала анодного пика). Этот факт свидетельствует об отсутствии образования на поверхности УПЭ с наночастицами Fe_2O_3 каких-то новых электроактивных соединений при помещении его в фоновый электролит [3].

Также была изучена кинетика деградации

наночастиц Fe_2O_3 без покрытия и с различными покрытиями в модельном растворе желудочного сока. При помещении наночастиц Fe_2O_3 без покрытия в исследуемый раствор 0,1 М HCl происходит практически сразу химическое растворение наночастиц и появление в растворе ионов железа (III). Количество перешедших в раствор ионов железа (III) с увеличением времени выдержки возрастает примерно в 10 раз. Для наночастиц Fe_2O_3 с углеродным покрытием появление ионов железа (III) в исследуемом растворе желудочного сока наблюдалось только после выдерживания их в растворе 0,1 М HCl в течение 52 минут, что свидетельствует о большей устойчивости таких наночастиц в модельном растворе по сравнению с наночастицами железа без углеродного покрытия.

В качестве дополнительного покрытия наночастиц Fe_2O_3 использованы соли арендиазоний тозилаты. При помещении наночастиц железа, покрытых слоем углерода и солями диазония в модельный раствор желудочного сока наблюдалось увеличение химической устойчивости наночастиц в изученном временном интервале. Ионы железа (III) появлялись в растворе в модельном растворе после 2 час. 7 мин., а концентрация их в исследуемом растворе уменьшилась по сравнению с предыдущим случаем примерно в 3–5 раза

Проведенные исследования по изучению устойчивости наночастиц с различным покрытием показали, что наиболее устойчивы к агрессивным средам (например, желудочному соку), а, следовательно, наносящим наименьший вред организму человека являются наночастицы с покрытием углеродом и солями арендиазония.

Из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что метод вольтамперометрии твердых фаз применим для идентификации и количественного определения твердофазных наночастиц Fe_2O_3 . Данный способ может быть использован в фармацевтических исследованиях, в технологическом контроле при производстве наноматериалов.

Список литературы

1. Taylor Robert, Coulombe Sylvain, Otanicar, Todd and others// *Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. Journal of Applied Physics*, 2013.– 113.– 011301.
2. Hewakuruppu Y.L.; Dombrovsky L.A., Chen C., Timchenko V., Jiang X., Baek S., Taylor R.A. "Plasmonic "pump-probe" method to study semi-transparent nanofluids". *Applied Optics*, 2013.– 52(24).– 6041–6050.
3. Слепченко Г.Б. Т.М. Гиндуллина, Е.Г. Черемней, И.А. Хлусов, Т.И. Щукина, Т.А. Федущак. Разработка вольтамперометрического определения железа и серебра для оценки степени деградации наночастиц на их основе. *Известия Томского политехнического университета*, 2011.– Т.318.– №3.– С.46–49.

НОВЫЙ ПОДХОД ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

М.С. Остапенко, Е.В. Дорожко

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

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

Известно, что множество исследований посвящены вольтамперометрическому определению различных неорганических элементов на ртутьсодержащих электродах. Недостатком таких электродов является токсичность ртути и трудность ее утилизации. Поэтому перед аналитиками стоит задача поиска новых электродов и модификаторов из нетоксичных материалов [1].

Актуальность данной работы обусловлена тем, что разработка новых органо-модифицированных твёрдых углеродсодержащих электродов, модифицированных тозилатными солями арилдиазония с фенильными группами, позволят определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

На сегодняшний день известны работы по электрохимической и химической модификации углеродсодержащих электродов тозилатными солями арилдиазония, однако, не рассмотрен вопрос их применения для широкого спектра определяемых компонентов [2].

В работе в качестве рабочих электродов использовались стеклоуглеродный и графитовый электроды, которые выдерживались в растворе тозилатных солей арилдиазония с фенильными группами. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды.

Для оценки обратимости электродных про-

цессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации тозилатными солями арилдиазония с фенильным заместителем использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. (0,5 М) в фоне 0,1 М КСl.

Проводя данные исследования, наблюдалось, что токи окисления и восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ максимальны для времени выдерживания графитового электрода в растворе тозилатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течении 21 сек. и при концентрации модификатора 20 мг/л.

На стеклоуглеродной подложки электрода после модифицирования наблюдалось более высокая чувствительность, по сравнению с графитовой подложкой. Но вместе с тем, при той же концентрации модификатора зафиксировано уменьшение катодных и анодных токов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ от времени выдерживания в нем, что указывает на блокировку поверхности рабочего электрода.

Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что выбор подложки рабочего электрода имеет большое значение, т.к. в зависимости от материала подложки аналитический сигнал $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ увеличивается в 2–2,5 раза при изменении подложки от графита до стеклоуглерода. В связи с этим, стеклоуглеродная под-

ложка электрода наиболее подходящий материал для химической модификации тозилатной соли арилдиазония с фенильным радикалом (время выдерживания электрода в растворе модификатора 21 секунда) для катодных и анодных токов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Таким образом, нами предложен подход к

созданию новых органо-модифицированных углеродсодержащих электродов с заданными электрохимическими свойствами данной системы и позволит провести оценку их применимости при определении широкого спектра элементов.

Список литературы

1. В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь. Исследование вольтамперометрического поведения иода и селена на новых органо-модифицированных электродах. разработка методики их определения. Журнал аналитической химии, 2013.– Т.68.– №10.– С.991–994.
2. Richard L. McCreery. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. Chem. Rev., 2008.– 108.– 2646–2687.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ БИНАРНОГО ОСАДКА СВИНЕЦ-РОДИЙ

Ю.А. Оськина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

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

В электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Модификаторы не только повышают чувствительность определения элемента методом инверсионной вольтамперометрии, но и позволяют получать аналитический сигнал, когда электроокисление определяемого элемента не происходит в рабочей области потенциалов ГЭ.

К таким «неопределяемым» методом инверсионной вольтамперометрии элементам относится родий. Процессы электроокисления осадков родия протекают при потенциалах больше 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. Образование бинарного осадка благородного и неблагородного компонентов приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности графитового электрода. Селективное электроокисление неблагородного компонента из этих структур формирует аналитический сигнал, ток которого зависит от ионов родия (III) в растворе.

Целью данной работы было исследовать процесс электроокисления бинарного электролитического осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода и оценить фазовую природу наблюдаемых анодных пиков на вольтамперных кривых.

Все исследования проводили с использо-

ванием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Во всех измерениях использовали трехэлектродную ячейку. Индикаторным электродом служил импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления графитовый электрод (ГЭ), электродом сравнения и вспомогательным электродом – хлорид-серебряный (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором КСl.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось из растворов 1 М HCl, содержащих ионы свинца (II) и родия (III). Рабочие растворы свинца (II) и родия (III) готовили разбавлением стандартных растворов фирмы Merck 1 М HCl. Использовали реактивы марок хч или осч. Дзарирование растворов не проводили. Все измерения проводили при н.у.

В работе представлены результаты исследования процесса электроосаждения системы свинец-родий на поверхности графитового электрода из солянокислых растворов. Совместное электроокисление такой бинарной системы приводит к появлению дополнительных анодных пиков на вольтамперных кривой, более положительных, чем пик электроокисления свинца в чистой фазе. Методом инверсионной вольтам-

перометрии установлено образование новых устойчивых фазовых структур на поверхности электрода – интерметаллических соединений свинца с родием. Выявлено, что происходит селективное электроокисление свинца, как более электроотрицательного компонента, из интерметаллических соединений. Согласно фазовой диаграмме, свинец с родием образуют пять интерметаллических соединений состава Pb_4Rh , Pb_2Rh , Pb_5Rh_4 , $PbRh$, Pb_2Rh_3 , что соответствует мольным долям свинца 0,80; 0,67; 0,56; 0,50; 0,40. Для оценки состава интерметаллических соединений на поверхности электрода разработан новый расчетный метод, основанный на оценке смещения равновесного потенциала пика свинца при электроокислении его из интерметаллических соединений с родием. Изменение энергии при образовании сплава свинец-родий оценено по модели «парного взаимодействия». Установлено, что пик при потенциале минус

0,42 В обусловлен селективным электроокислением свинца из интерметаллического соединения состава Pb_4Rh , а пик при потенциале минус 0,30 – из интерметаллического соединения состава $PbRh$. Таким образом, расчетное значение наблюдаемых потенциалов анодных пиков селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_4Rh и $PbRh$ близко экспериментально наблюдаемым значениям. Кроме того, выявлена пропорциональная зависимость увеличения дополнительных пиков от концентрации ионов родия (III) в растворе.

Оценка реальной поверхности электрода проводилась кулонометрически и с использованием метода хроноамперометрии. Для определения размеров наночастиц бинарного электролитического сплава свинец-родий на поверхности графитового электрода использовался метод растровой электронной микроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЛУТАТИОНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Э.А. Пашковская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

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

Восстановленной (GSH) глутатион является внутриклеточным антиоксидантом, играя роль «ловушки» свободных радикалов кислорода. Нарушение гомеостаза GSH свидетельствует о системных нарушениях работы печени, а также о её различных патологиях. Т.о. справедливо предполагать наличие нарушений в работе организма по уровню глутатиона в биологических жидкостях.

Впервые в работе исследовалось электрохимическое поведение GSH в растворе с сульфитом натрия на золотоуглеродсодержащем электроде (ЗУСЭ).

Подготовительным этапом работы являлась модификация углеродсодержащего композитного электрода (УКЭ) золотом путем электролиза из раствора $HAuCl_4$ (1000 мг/дм³) при следующих условиях: $W=5$ [мВ/с], диапазон развертки от $-0,1$ до $-0,2$ В (время электролиза 60 с) [1], [2]. Далее электроды подвергались очистке путем циклизации в растворе $0,5$ М H_2SO_4 в диапазоне потенциалов от $-1,5$ В до $+1,5$ В методом

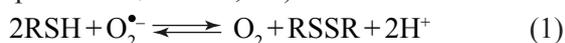
вольтамперометрии до получения воспроизводимых циклических вольтамперограмм (ЦВА) [3]. Электродом сравнения и вспомогательным электродом были выбраны хлоридсеребряные электроды.

Фоновым электролитом служил боратный буферный раствор с $pH=9,18$. Подавление кислорода в модельных растворах производилась путем введения свежеприготовленного пересыщенного раствором сульфита натрия Na_2SO_3 $0,04$ М [4]. Определение количества GSH в модельных растворах производилось методом катодной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе Та-Lab (ООО «Томьаналит»).

При выборе области детектирования GSH были проанализированы ЦВА в диапазоне потенциалов от $-1,2$ до $+1,4$ В, показавшие пик окисления GSH в анодной области при потенциале $+0,8$ В, накладывающийся на пик окисления золота. Для дальнейших исследований была выбрана катодная область от 0 до $-1,25$ В. Было вы-

явлено, что GSH дает пик при потенциале $-0,90$ В на немодифицированном УКЭ и при потенциале $-0,55$ В – на модифицированном. Ток пика при потенциале $-0,55$ В увеличивался линейно с увеличением концентрации GSH в электрохимической ячейке.

Согласно экспериментальным данным при введении GSH в ячейку, увеличивается ток восстановления кислорода при потенциале $-0,55$ В, что обосновано предшествующей реакцией (1) связывания GSH как антиоксиданта с супероксид анион-радикалом кислорода с последующим формированием дисульфидной формы окисленного глутатиона и молекулярного кислорода. Кислород восстанавливается на ЗУСЭ раньше (при потенциале $-0,55$ В), чем на УКЭ, без золота (при потенциале $-0,9$ В).

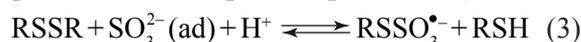


Список литературы

1. Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I. // *Fabrication and application gold microelectrode ensemble based on carbon black-polyethylene composite electrode. Anal Methods.* 2011. 3:1130-1135. doi: 10.1039/c1ay05074e;
2. Transatti S., Petry A. // *International union of pure and applied chemistry physical chemistry division commission on electrochemistry: real surface area measurements in electrochemis-*
3. Hoare J.P. // *A cyclic voltammetric study of the gold-oxygen system. J Electrochem Soc.* 1984. 13:1808-1815. doi: 10.1149/1.2115966;
4. Хрустенко Л.А., Толмачева Т.П. // *Электрохимический способ определения мышьяка, 2007142857/28. 2007.*



Кроме того, образованный по реакции (1) окисленный глутатион может восстанавливаться сульфитом натрия до восстановленной формы глутатиона по реакции (3), который повторно вступает во взаимодействие с супероксид анион-радикалом кислорода по реакции (1).



Таким образом, при исследовании электрохимических свойств глутатиона было выявлено, что GSH является антиоксидантом и связывается с супероксид анионрадикалом кислорода с последующим формированием дисульфидной формы окисленного глутатиона и молекулярного кислорода, который восстанавливается при потенциале $-0,55$ в на УКЭ, модифицированном золотом.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Н.И. Переверзева

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Булычева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nip4@tpu.ru

Монокальцийфосфат (МКФ) является одной из самых распространённых кормовых добавок и фосфор-содержащих удобрений. Известно, что рост потребности населения в Са и Р пропорционален увеличению населения, и поскольку мясо, фрукты и овощи являются основой питания большей части жителей России, необходимо увеличивать продуктивность животных и повышать урожайность растений. Для этой цели и используется МКФ. Данная добавка позволяет избежать заболевания животных, связанных с недостатком Р и Са, также использование этой добавки позволяет увеличить продуктивность

животных, а именно: увеличить подои молока и улучшить качество мяса.

Широкое распространение кормовых добавок зачастую становится причиной различных фальсификаций продукции, в связи с чем, актуальной задачей является контроль качества кормовых добавок по физическим и химическим свойствам.

Целью научной работы являлся анализ состава и свойств минерального удобрения МКФ.

МКФ – это обесфторенный фосфат, который представляет собой белый или сероватый порошок, состоящий из небольших гранул, легко

растворимый в воде. МКФ является кормовой добавкой для обогащения и балансирования рационов сельскохозяйственных животных по фосфору и кальцию.

Первым этапом работы был анализ физических свойств монокальцийфосфата (плотность, пористость) методом гелиевой пикнометрии. В ходе работы была определена эффективная (истинная) плотность и пористость образцов МКФ в день отбора продукта и спустя три недели. Согласно результатам, со временем не наблюдается снижение пористости продукта.

Вторым этапом работы был анализ химического состава МКФ. Были проверены основные показатели качества МКФ в соответствии с ГОСТ, а также, методиками сравнения.

Определение кальция проводилось с помощью трех методик:

1. Комплексометрический метод определения кальция (ГОСТ 24596.4-81.)
2. Перманганатометрическое определение Са (по методу замещения)
3. Спектрофотометрическое определение в присутствии орто-крезолфталеин комплексона.

Определение фосфора проводилось с помощью трех методик:

1. Дифференциальный фотометрический метод определения фосфора (ГОСТ 24596.2-81.)
2. Определение содержания водораствори-

мых фосфатов в удобрениях объемным методом Шефера

3. Качественные реакции на фосфорные удобрения и метод определения общего фосфора в фосфорных удобрениях по Лоренцу.

Также были проведены исследования по методикам для остальных показателей (H_2O , pH, As):

1. Определение воды методом высушивания (ГОСТ 24596.6-81.)
2. Электрометрический метод определения pH (ГОСТ 24596.5-81.)
3. Оксидиметрическое титрование (йодометрическое титрование мышьяка III).

В ходе проведенного исследования установлено, что МКФ соответствует заявленным в стандарте показателям качества, а именно:

- 1) содержание кальция соответствует заявленным требованиям по всем методикам (не превышает 23 %)
- 2) содержание фосфора соответствует заявленным требованиям по всем методикам (не превышает 18 %)
- 3) содержание воды составило 1,15 % (не превышает 2 %)
- 4) pH составил 3,7 ед. (не превышает установленного значения 3 ед.)
- 5) содержание мышьяка составило 0,0015 % (не превышает 0,005 %)

Список литературы

1. ГОСТ 23999-80 Кальция фосфат кормовой. Технические условия.
2. <http://agrofront.ru/produksiya/monokaltsijfosfat-kormovoj>.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.Н. Пономорева, В.А. Попова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Несмотря на появление новых лекарственных средств и терапевтических подходов и внедрение их в онкологическую практику, показатели противоопухолевого лечения немелкоклеточного рака легких (НМРЛ) остаются низкими. Одна из причин того, что НМРЛ на поздних стадиях так трудно поддается лечению связана с феноменом ускользания злокачественных клеток от иммунологического надзора [1].

Одним из функциональных маркеров злокачественного образования является усиленная продукция оксида азота. Задача определения уровня оксида азота непосредственно в биологических системах требует чувствительного и селективного метода для измерения его малых концентраций [2].

Участие оксида азота в патогенезе злокачественных образований известно давно. Очень

много работ по этой теме опубликовано в мире. Однако нет разработанной тест-системы для определения оксида азота (II) в биологических жидкостях и проблема до сих пор актуальна [3].

Этилнитрит (C_2H_5ONO) – это стандартное вещество, которое можно использовать как модель для оценки поведения NO-метаболитов в биологических объектах, в частности, в макрофагах для определения их активности в раковых клетках человека и животных [3, 4].

Целью данной работы является разработка вольтамперометрического способа определения этилнитрита в модельной среде с использованием доступного стеклоглеродного электрода (СУЭ).

Экспериментальные исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия). Трехэлектродная ячейка представляла собой СУЭ в качестве индикаторного и хлорид-серебряные электроды – в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фоновых электролитов использовали следующие буферные растворы: тетраоксалатный с pH 1,65 ($KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$), фосфатный с pH 6,86 (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4), тетраборатный с pH 9,18

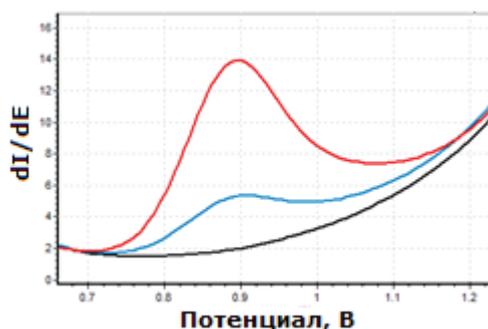


Рис. 1. Дифференциальная вольтамперограмма окисления $C_2H_5NO_2$ в фосфатном буферном растворе (pH 6,86) на СУЭ при скорости развертки потенциала 90 мВ/с. (1 – фоновая линия, 2 – $C_2H_5NO_2$ ($C=1,0$ мг/л); 3 – $C_2H_5NO_2$ ($C=1,5$ мг/л)). $E_n = 0,891$ В ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Для контроля pH применяли лабораторный pH-метр-150М (Россия).

По результатам исследования был получен аналитический сигнал этилнитрита в модельных средах при $E_n = +0,89$.

Исследовано влияние pH раствора, времени и потенциала накопления на анодный сигнал вещества. Показано, что при pH 6,86, потенциале и времени накопления $-0,6$ В и 35 с соответственно ток электроокисления этилнитрита имеет максимальное значение (рис. 1).

Список литературы

1. Naveena B. Janakiram, Chinthalapally V Rao. *iNOS-selective inhibitors for cancer prevention: promise and progress // Future Med Chem. 2012 November; 4(17): 2193–2204.*
2. Andrew J. Gow, Christiana W. Davis, David Munson, Harry Ischiropoulos. *Immunohistochemical Detection of S-Nitrosylated Proteins // Humana Press, Inc. Totowa, NJ. 279:167–172, 2004.*
3. Harry Ischiropoulos, Andrew Gow. *Pathophysiological functions of nitric oxide-mediated protein modifications // Toxicology 208.– 2005.– P.299–303.*
4. Andrew Gow, Allan Doctor, Joan Mannick, Benjamin Gaston. *S-Nitrosothiol measurements in biological systems // Journal of chromatography B, 2007.– P.140–151.*

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

К.А. Сербина, Д.А. Федан

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Гавриленко

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

Селен, как и многие другие элементы, играет очень важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов, в том числе и человека. Существует очень тонкая грань между

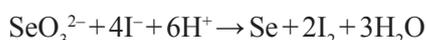
необходимым и токсичным количеством селена. В связи с этим появляется необходимость контроля содержания селена в продуктах питания, почве и окружающей среде.

Одним из методов, который широко применяют в химическом анализе, является иодометрия. Содержание определяемого вещества находят по количеству иода, выделившегося в результате реакции между иодид-ионами и аналитом в кислой среде. Данный метод можно применить и для определения содержания селена. Количество выделившегося иода можно фиксировать по изменению интенсивности окраски водного раствора или раствора иода в органическом растворителе после экстракции [1]. Однако данные способы индикации не доступны в случае определения селена в образцах с малым содержанием. Для увеличения чувствительности метода можно использовать твердофазную экстракцию выделяющегося иода с последующим его определением твердофазной спектрофотометрией.

Цель данной работы состояла в разработке иодометрического твердофазно-спектрофотометрического определения селена с использованием полиметакрилатной матрицы (ПММ).

ПММ получали радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров в виде прозрачной пластины, толщиной 0,6 мм, из которой вырезали образцы размером 6×8 массой около 0,05 г [2].

В основе данной методики лежит реакция селена (IV) с иодид-ионом:



Образовавшийся иод сорбировали полиметакрилатной матрицей. Максимум светопоглощения иода в ПММ находится при 370 нм. Взаимодействие селена (IV) с иодидом изучали в статистических условиях. Для этого матрицу помещали в 25 мл раствора селена (IV) с различными концентрацией и кислотностью, вносили раствор иодида калия. Затем раствор перемешивали в течении 5–30 мин. на универсальной вибромеханическом смесителе и регистрировали спектры поглощения или измеряли оптическую плотность (А) в максимуме полосы поглощения

иода в полиметакрилатной матрице.

Извлечение иода сопровождается изменением окраски матрицы от бледно-желтой до желто-коричневой. Окраска пластины сохраняется продолжительное время. В качестве аналитического сигнала выбрано абсолютное изменение оптической плотности $\Delta A_{370} = A - A_0$, где А и A_0 – оптические плотности полиметакрилатной матрицы при 370 нм после контакта с анализируемым раствором и в отсутствие определяемого компонента соответственно.

С целью установления оптимальных условий определения селена изучали зависимость аналитического сигнала от концентрации реагирующих веществ в растворе, кислотности среды и времени контакта фаз. Было установлено, что максимальных значений сигнал достигает при концентрации хлороводородной кислоты в анализируемом растворе 0,04 моль/л. Концентрация иодида в растворе также заметно влияет на аналитический сигнал. При определении селена (IV) аналитический сигнал растет с увеличением концентрации иодида и достигает максимального и практически постоянного значения при его содержании в растворе 0,5%. Продолжительность контакта ПММ с анализируемым раствором так же влияет на оптическую плотность. Оптимальным временем контакта является 10 мин.

На основании проведенных исследований предложена иодометрическая твердофазно-спектрофотометрическая методика определения селена с использованием полиметакрилатной матрицы с опробацией на реальных объектах. Разработанная методика позволяют определять 0,05–0,40 мг/л селена (IV) с пределом обнаружения 0,03 мг/л. Правильность разработанной методики оценивали методом добавок селена (IV). Методика проста в использовании, не требует использования токсичных реагентов и растворителей, осуществляется с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования.

Список литературы

1. Бабко А. К., Филипенко А.Т. *Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов.* – М.: Химия, 1974. – 360с.
2. *Индикаторный чувствительный материал*

для определения микроколичеств веществ / Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Пат. 2272284 Рос. Федерация; опубли. 20.03.2006. Бюл. – №8. – 9с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОТУЛОТОКСИНОВ

К.В. Скирдин

Научный руководитель – ассистент М.С. Егорова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kvs21@tpu.ru

В настоящее время в практике лабораторного анализа широко применяются электрохимические методы, обладающие высокой чувствительностью, точностью, селективностью и экспрессностью, при сохранении возможности автоматизации процесса [1].

Большинство бактерий в результате своей жизнедеятельности продуцируют токсины, являющиеся основной причиной вирулентности. Один из наиболее опасных токсинов – ботулотоксин, являющийся продуктом жизнедеятельности *Clostridium botulinum* возбудителя ботулизма. Наибольшую опасность с точки зрения вирулентности представляет отравление ботулотоксином содержащимся в большом количестве в пище, зараженной *Clostridium botulinum*, чаще всего в продуктах легкой консервации [2].

Действующий в настоящее время международный ГОСТ 10444.7-86 устанавливает стандартный метод определения ботулотоксина в продуктах. Данный метод включает в себя изготовление питательной среды, прививку двум мышам инактивированной инъекции, с последующим наблюдением в течение не менее 72 часов. Метод включает в себя многоэтапный процесс последовательного десятикратного разбавления исходной пробы в целях определения титра ботулотоксина. Изначально подбирают такие концентрации исходной пробы, при которой погибают все мыши, проводят дальнейшее последовательное разбавление до концентрации, при вакцинации которой мыши не погибают [3]. Представленный метод сложен, не экспрессен, отсутствует возможность автоматизации процесса. В связи, с чем проблема определения ботулотоксина и поиска новых методов его определения является актуальной задачей.

Целью данной работы является оценка перспектив вольтамперометрического определения ботулотоксина.

В целях увеличения чувствительности воль-

тамперометрического определения ботулотоксина, целесообразно применение медиаторов, уменьшающих перенапряжение на границы раздела электрод-раствор. В качестве медиаторов наиболее широкое применение нашли металлы платиновой группы, металлы первой и восьмой группы снижающие перенапряжение за счет образования комплексов. Проведя анализ характеристик металлов можно сделать вывод, что наиболее оправданным является использование Ag и Cu, отличающихся выгодными физико-экономическими показателями.

Согласно принципу мягких и жестких кислот и оснований (МЖКО) Пирсона, в соответствии с которым радикалы $-SH$ $-RS$, находящиеся в ботулотоксине являются мягкими основаниями, в свою очередь предпочтительно будут реагировать с мягкими кислотами Cu^+ , Ag^+ . В естественных условиях ботулотоксин окружен комплексами белков, которые диссоциируют в нейтральной среде, с образованием серосодержащих ионов. Наибольшим сродством к сере, из представленных катионов металлов первой и восьмой групп обладает Cu^+ . Именно с медью в первую очередь будет происходить образование комплексного химического соединения. на поверхности электрода, за счет чего увеличиться чувствительность метода, будет достигнут необходимый уровень селективности. Поскольку ботулотоксин устойчив в слабом растворе HCl выбираем его в качестве буфера, в концентрации 7 г-экв/л, поскольку именно при такой концентрации значение проводимости раствора HCl максимально, что способствует уменьшению перенапряжения на электроде.

Исследуемые перспективы вольтамперометрического определения ботулотоксина, в выбранных, наиболее оптимальных, по мнению автора, условиях требуют дальнейших изысканий, проверки представленных оценок опытным путем.

Список литературы

1. Серебникова Н.В. *Вольтамперометрия. учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Серебренникова, Н.В. Иванова. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – 81с.*
2. Шмит К.К. *Бактериальные токсины: друзья или враги? / Мейсик К.С., О'Браэн А.Д. // Emerging Infectious Diseases, 1999. – Т.5. – С.224–233.*
3. *ГОСТ 10444.7-86 Продукты пищевые. Методы выявления ботулинических токсинов и Clostridium botulinum. Введ. 01.07.1987. – М.: ГУП ЦПП, 1987.*

ВЫЯВЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ СПЕЦИФИЧНЫХ ЛЕТУЧИХ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОБАХ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЕГКИХ И ЗДОРОВЫХ ДОБРОВОЛЬЦЕВ

В.И. Скоморощенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шелковников

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

Бронхолегочные заболевания дают основной вклад в смертность от онкологических заболеваний. Это обусловлено тем, что 84% случаев диагностируется на поздних стадиях. Например, в мире в 2008 году было выявлено 1,5 млн. случаев с раком легких и 1,3 млн. смертельных исходов от данной формы онкологии [1, 2].

На сегодняшний день особые перспективы имеет неинвазивная диагностика бронхолегочных заболеваний на основе анализа компонентного состава проб выдыхаемого воздуха (ПВВ). Выдыхаемый пациентом воздух содержит летучие метаболиты, которые могут использоваться в качестве потенциальных биомаркеров для диагностики различных патологических состояний на ранней стадии [3].

Цель настоящей работы – разработка газохроматографической методики определения летучих органических соединений (ЛОС) в пробах выдыхаемого воздуха.

В настоящей работе с помощью метода газовой хроматографии и масс-спектрометрии совместно с твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) осуществлялся поиск наиболее специфических летучих метаболитов на основе компонентного состава ПВВ. В результате исследований было идентифицировано 19 соединений. Хочется отметить, что в выдыхаемом воздухе больного раком легких присутствует большее количество компонентов по сравнению с выдыхаемым воздухом здорового человека. При раке легких наблюдается повышенное содержание алканов, таких как гексан, октан и декан,

производных бензола, а также этилацетата и N-этилформамида. Кроме того, некоторые вещества (метиленхлорид, пентан и ацетонитрил), обнаруженные у онкологических больных, также присутствуют в газовых образцах здоровых людей с меньшим содержанием.

Использование газохроматографического анализа позволяет довести технологию диагностики рака легких на основе исследования летучих метаболитов в выдыхаемом воздухе до уровня рутинных применений. Поэтому в рамках клинического исследования было решено перенести методику для определения летучих метаболитов на газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором с предварительным концентрированием веществ методом ТФМЭ, с целью понижения стоимости анализа и демонстрации возможности использования газохроматографического оборудования в этой области исследования.

Результаты исследований показали, что метиленхлорид, пентан, ацетонитрил, толуол присущи больным раком легких и здоровым, с изменением вклада, следовательно, в качестве наиболее специфических метаболитов они могут использоваться только с применением методов статистической обработки. У всех больных раком легких обнаруживается О-ксиллол, следовательно, его можно использовать как достаточное условие в качестве наиболее специфического летучего метаболита с точки зрения разделения больных раком легких и здоровых добровольцев.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования газовой хроматографии совместно с ТФМЭ в рамках клинического исследования состава выдыхаемого воздуха на уровне микроконцентраций детектируемых веществ. Количественное определение ЛОС в пробах выдыхаемого воздуха возможно осуществлять на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Список литературы

1. Almond L.M., Barr H., Wood J., Hutchings J., Kallaway C. // *Stone Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2013.– №10.– P.207–219.
2. Qin T. et al. Song G. // *Lung Cancer*, 2010.– №67(2).– P.227–231.
3. Silva C.L., Passos M., Camara J.S. // *Brit. J. Cancer*, 2011.– Vol.105.– P.1894–1904.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА БЕЗДЫМНЫХ ПОРОХОВ В ПРОДУКТАХ ВЫСТРЕЛА

И.А. Сорокин

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nikel527@mail.ru

Бездымный порох на основе нитроцеллюлозы применяется в патронах к нарезному оружию. В качестве стабилизатора химической стойкости бездымных порохов используют дифениламин. Так как в большинстве случаев заряд пороха в патронах стрелкового оружия не успевает полностью сгореть, в продуктах неполного термического разложения бездымных порохов может быть обнаружен дифениламин [1].

Определение дифениламина в продуктах выстрела является важной криминалистической задачей, это объясняется тем, что дифениламин мало распространен в быту, и загрязнение им маловероятно.

Обычно для определения органических компонентов используют хроматографические методы. Существует методика определения дифениламина в продуктах выстрела методом хромато-масс-спектрометрии [2]. Однако, на практике данный метод применяют редко из-за трудоемкой пробоподготовки и малой чувствительности.

В связи с этим встает вопрос о поиске нового способа определения дифениламина.

Целью работы является разработка способа вольтамперометрического определения стаби-

Такой анализ является актуальным и перспективным подходом для развития новых методов исследований и диагностики в биомедицине и может использоваться как в целях выявления заболевания на ранних стадиях, предсказания реакции организма на конкретный вид лечения, так и для мониторинга эффективности проводимой терапии.

лизатора бездымных порохов (дифениламина) в продуктах выстрела, обладающего высокой чувствительностью.

В качестве индикаторного электрода был выбран стеклоуглеродный электрод, обладающий высокой химической и электрохимической устойчивостью, широкой областью рабочих потенциалов, а также простотой механического обновления поверхности. Проведены исследования по выбору рабочих условий (фоновый электролит, потенциал и время электролиза, скорость изменения потенциала). В качестве фонового электролита был подобран раствор 0,2 М натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4).

Максимальный аналитический сигнал дифениламина получен при потенциале накопления $E_n = -0,2$ В в течение 30 с на стеклоуглеродном электроде относительно ХСЭ на фоне 0,2 М Na_2HPO_4 , с удалением кислорода из фонового электролита продувкой азота, с последующей регистрацией анодного пика в режиме первой производной тока по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала от 0,0 В до 1,1 В. Методом добавки аттестованной смеси определяли концентрацию дифениламина по высоте пика в

Таблица 1. Содержание дифениламина в материале мишеней (мкг/см²), полученных в результате отстрела с различных дистанций из пистолета Макарова (n=3, P=0,95)

Дистанция выстрела, см	Концентрация дифениламина (мкг/см ²)±ΔX		
	расстояние от центра мишени, 0–10 мм	расстояние от центра мишени, 10–25 мм	расстояние от центра мишени, 100–150 мм
0	0,215±0,020	0,077±0,008	0,0010±0,0001
10	1,470±0,041	0,056±0,004	0,0020±0,0002
30	0,060±0,007	0,105±0,007	0,0010±0,0001
100	0,032±0,003	0,009±0,001	0,0010±0,0001
300	0,056±0,005	0,024±0,003	0,0010±0,0001
500	0,062±0,006	0,007±0,001	0,0010±0,0001

диапазоне потенциала аналитического сигнала (0,7±0,05) В. Проведена проверка правильности предложенной методики методом «введено-найденно», погрешность определения составила не более 15%. Диапазон определяемых содержаний от 0,001 до 15 мг/дм³, диапазон линейных значений от 0,001 до 0,054 мг/дм³.

Определение дифениламина в мишенях, содержащих продукты выстрела, проводили следующим образом. Фрагменты мишеней, полученные путем отстрела с различных дистанций из пистолета Макарова калибра 9 мм патронами, заливали этиловым спиртом на 24 часа. Затем, из полученного спиртосодержащего раствора отбирали аликвоту объемом 0,03 мл, помещали

в раствор фонового электролита и проводили вольтамперометрическое определение дифениламина в подобранных условиях, концентрацию определяли методом стандартной добавки. Результаты представлены в таблице 1.

Результаты серии экспериментов, выполненных с применением метода инверсионной вольтамперометрии, показывают, что во всех образцах мишеней, на участках непосредственно прилегающих к огнестрельному повреждению (на расстоянии до 10 мм от центра) обнаружено наибольшее содержание дифениламина. Это обстоятельство можно использовать при решении экспертных задач для определения дистанции «близкого выстрела» (до 30 см).

Список литературы

1. Бирюков В.В. *Криминалистическое оружиеведение: учеб. пособие.*– Луганск, 2013.– 256с.
2. *Выявление продуктов выстрела на руках и*

одежде проверяемых лиц с целью установления факта производства ими стрельбы: метод. рекомендации / Ануфриев М.В. [и др.].– М., 1999.– 33с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И МАГНИЯ

М.В. Тихонова, О.Н. Зарубина

Научный руководитель – к.х.н. И.А. Екимова

*Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2*

В работе рассмотрена структура поверхности фторидов магния и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с учетом особенностей их электронного строения; построены квантово-механические модели процессов, протекающих на поверхности твердого тела в водной среде. Предполагается смещение электронной плотно-

сти в сторону атома фтора и ионы кристаллической решетки рассматриваются как часть подсистемы в общей электронной структуре.

В результате перекрытия атомных орбиталей и смещения электронной плотности от атома магния к фтору связь Mg–F приобретает ионность. Избыток электронной плотности рас-

пределяется неравномерно вокруг ядер атомов, что приводит к нарушению симметрии поля. На поверхности возникают чередующиеся центры с высокой и низкой плотностью электрического заряда, большая часть которых имеет избыточный отрицательный заряд. В процессе взаимодействия фторидов с водой важна спиновая природа. Протоны, которые могут существовать в воде как в свободной форме в результате электролитической диссоциации, так и образовываться при химических реакциях, осуществляют электрон-ядерное взаимодействие с орбиталями ионов фтора. Высокая электронная плотность на отдельных участках позволяет протону присоединяться к иону фтора, происходит перераспределение электронной плотности в молекуле воды и отрыв гидроксильной группы. Участки с низкой электронной плотностью не проявляют активного взаимодействия с растворителем. Имеющиеся у иона магния две свободные р-орбитали рассматриваются как спиновые вакансии в кристаллической структуре. Ион фтора соседней подсистемы связывается дополнительными силами через спин-орбитальное взаимодействие со свободной р-орбиталью иона магния, возникает дополнительная спиновая вакансия, через которую организуется взаимодействие с молекулой воды, что ведет к отрыву протона и переходу его в раствор. По стерическим факторам этот процесс будет протекать не так интенсивно. Заполненные 2р-орбитали иона магния будут способствовать отталкиванию электронных оболочек. В связи с этим не представляется возможным рассматривать ион магния как наиболее активный поверхностный центр. За счет

смещения электронной плотности к активному центру ион фтора приобретает так называемую спиновую вакансию. Электроны атома кислорода, имеющие соответствующий спин, могут образовывать связь по этой вакансии, что приводит к отрыву протона от молекулы воды. Молекула MgF_2 имеет линейное строение и предположительно спиновые вакансии будут задействованы как активные центры в том случае, если они находятся в определенных плоскостях, в то время как зарядовые центры доступны по всей поверхности кристалла. Это объясняет основной характер суспензий фторида магния [1–3]. Электронное строение фторидов ЩЗМ аналогично строению MgF_2 . Однако данные эксперимента показывают нарушение периодичности в изменении кислотности среды для них [1–3]. Различия заключаются в отличие атомных радиусов металлов от радиуса атома фтора. Если атомные радиусы фтора и магния практически равноценны, то у металлов последующих периодов они существенно превышают радиус фтора, что влияет на характер образуемых ими связей. Дополнительное спин-орбитальное взаимодействие приводит к деактивации зарядовых центров и появлению спиновых вакансий на поверхности, которые могут участвовать в химическом взаимодействии с молекулами воды. Наличие большого количества спиновых вакансий на поверхности CaF_2 позволяет устанавливать достаточно прочную связь Ca–O, происходит отрыв протона и реакция приобретает кислую среду. Аналогичный механизм предположен и для процессов на поверхности фторидов Ba и Sr в водной среде.

Список литературы

1. Минакова Т.С., Екимова И.А. *Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. Поверхностные свойства* / Т.С. Минакова, И.А. Екимова. – Томск: Издательский дом ТГУ, 2014. – 148с.
2. Екимова И.А. *Физико-химические свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и систем на их основе: дис. ... канд. хим. наук.* – Томск, 2011. – 169с.
3. Екимова И.А., Минакова Т.С. *Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния* // *Ползуновский вестник*, 2013. – №1. – С.67–71.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТ-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА АНОДНОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Л.Р. Хайруллина, А.В. Артемьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса 68, leniza_rinatovna@mail.ru

Растворимые аноды используются в реакциях, протекающих с образованием продуктов, в состав которых входит материал анода. В качестве материала таких анодов при электролизе широко применяют алюминий и его сплавы. Алюминиевые аноды активно используются в различных технологиях – при электролизе природной воды и промышленных стоков, в технологиях получения оксидов и гидроксидов алюминия [1–4].

При этом растворимые аноды не должны пассивироваться, и выбор условий электролиза производится с учетом поддержания анода в активном состоянии. Кроме того, такой анод не должен самопроизвольно разрушаться под действием активирующих компонентов среды, и коррозия материала анода должна быть сведена к минимуму.

Целью работы является изучение закономерностей электрохимического и коррозионного поведения алюминия А5 (99,5) в растворах сульфатов различного анионного состава и концентрации.

Известно, что в растворах сульфатов алюминий находится в пассивном состоянии. Экспериментальные данные подтверждают это. В начальный период поляризации кинетика анодного процесса в малой степени зависит от концентрации раствора; при дальнейшей поляризации (> 200 мВ), зависимость скорости анодного растворения от содержания сульфата носит неоднозначный характер – в более разбавленных растворах (меньше 10^{-3} моль/л) значения тока максимальны, а в более концентрированных (больше 10^{-2} моль/л) эти значения минимальны. Установлено, что с ростом концентрации сульфат-ионов процесс образования оксидной пленки стабилизируется и формируется устойчивая пассивная пленка.

При всех концентрациях самая высокая скорость анодного растворения зафиксирована в растворе сульфата алюминия. Минимальные

значения анодного тока в области пассивности наблюдаются в растворах сульфата калия и натрия в диапазоне концентраций 10^{-5} – $1,0$ моль/л.

На основании поляризационных измерений были рассчитаны электрохимические параметры – тафельские наклоны анодной и катодной реакций β_a и β_k , поляризационное сопротивление R_p , ток коррозии $j_{кор}$ и потенциал коррозии $E_{кор}$. Значения тафельских коэффициентов β_a и β_k показывают, что более устойчивая оксидная пленка формируется в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л).

Установлено, что при анодной поляризации, начиная с концентрации сульфата $> 10^{-2}$ моль/л, процесс образования и стабилизации поверхностной оксидной пленки на поверхности алюминия начинает преобладать над процессом ее растворения. Это подтверждается результатами микроскопических наблюдений топографии поверхности металла после снятия анодной поляризационной кривой. Например, при длительной анодной поляризации электрода в сульфате алюминия и аммония обнаружены локальные коррозионные поражения в виде язв при концентрации раствора $\leq 10^{-2}$ моль/л.

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных сульфатсодержащих электролитах и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от природы, состава и концентрации раствора. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают неоднозначное влияние аниона SO_4^{2-} на электрохимические свойства чистого алюминия – стабильные, устойчивые во времени пассивные оксидные слои формируются в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л), что, по видимому, связано с адсорбцией в начальный период времени кислородсодержащих фрагментов на поверхности металла и их дальнейшую трансформацию.

Список литературы

1. А.Ф. Дресвянников. *Электрохимическая очистка воды* / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников. – Казань: ФЭН, 2004. – 207с.
2. J.F. Cooper. *Current status of the development of the refuelable aluminium-air battery* / J.F. Cooper, K.A. Kraftic // 18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Orlando, 1983. – New York, 1983. – Vol.4. – P.1628–1634.
3. S. Tajima. *Aluminium and manganese as anodes for dry and reserve batteries* / S. Tajima // *Journal of Power Sources*, 1984. – Vol.11. – №1–2. – P.155–161.
4. Н.В. Коровин. *Воздушно-алюминиевые источники тока* / Н.В. Коровин, Б.В. Клейменов // *Информост «Радиоэлектроника и телекоммуникации»*-24, 2002. – №6(24). – С.13–17.

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Л.Р. Хайруллина, Г.Р. Гайнанова

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса 68, leniza_rinatovna@mail.ru

Алюминий широко используется в качестве активного анода в различных технологиях – электрохимическая размерная обработка, электрохимическая защита, водоподготовка и очистка сточных вод, химические источники тока, синтез оксидных и гидроксидных соединений. Применение растворимого анода предполагает с одной стороны активную ионизацию электрода в электролите и максимальный выход продуктов его анодного растворения, а с другой стороны – коррозия материала анода должна быть сведена к минимуму [1, 2].

На анодное растворение алюминия в водных растворах влияет большое количество факторов – состав и концентрации раствора, чистота анодного материала, состав оксидных слоев на его поверхности, условия поляризации. При этом анионный состав существенно влияет на анодные процессы.

В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование анодного растворения алюминия в водных средах различного анионного состава в широком диапазоне концентраций рабочих растворов. Объект исследования – электрод из алюминия марки А5 (99,5%) в виде пластины с рабочей поверхностью 1 см². Подготовка рабочего электрода проводилась по стандартной методике – химическое обезжиривание, травление, осветление.

Согласно результатам поляризационных измерений, кинетика процесса определяется не только природой аниона, но и его концентрацией. При этом значения анодного тока в хлориде

натрия значительно выше, чем в растворах другого анионного состава. И наблюдается четкая тенденция его значительного роста с увеличением концентрации хлорид-иона.

Показано, что влияние нитрат-ионов на электрохимическое поведение алюминия неоднозначно. С одной стороны, нитрат-ион – это активирующий анион, в его присутствии достигается критический потенциал питтингообразования, после которого на поверхности металла появляются точечные поражения. С другой стороны, в этих средах имеется значительно более протяженная, по сравнению с хлоридами, область пассивного состояния металла. Это позволяет применять добавки нитратов в качестве ингибиторов коррозии алюминия.

Установлено, что в растворах сульфатов алюминий находится в пассивном состоянии и поляризационные кривые его анодного растворения подтверждают это. Кинетика процесса в малой степени зависит от концентрации раствора, особенно в начальный период поляризации электрода. Например, в диапазоне значений потенциалов от –0,5 В до +0,5 В кинетика анодного процесса не зависит от концентрации сульфат-ионов. Далее (от +0,5 до 1,0 В) концентрация раствора, хотя и в незначительной степени, но влияет на вид анодной поляризационной кривой. Таким образом, присутствие сульфат-ионов так же, как и нитрат-ионов, в определенных условиях анодной поляризации может оказывать ингибирующее действие на процесс зарождения локальной коррозии.

Установлено, что в растворах фосфатов образование оксидной пленки на поверхности алюминия также нестабильно в более разбавленных средах (10^{-5} – 10^{-4} моль/л). Увеличение концентрации способствует росту плотности тока в области пассивности и некоторому увеличению ее протяженности. При этом в растворе трехзамещенного фосфата ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) область активного растворения выражена более отчетливо, и наблюдаются более высокие значения тока. В более разбавленных растворах они выше в 4–5 раз, а в концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л) – отличаются уже на порядок. Но на поверхности образцов не возникало характерных локальных разрушений.

Анализ анодных тафелевских участков на поляризационных кривых алюминия в растворах с различным анионным составом показал

следующее:

- наименьшие значения тока зафиксированы в двухзамещенном фосфате (Na_2HPO_4).
- в более концентрированных средах (10^{-3} – $1,0$ моль/л) максимальные значения тока наблюдаются в растворах хлоридов;
- скорость анодной реакции в диапазоне концентраций 0,01–1,0 моль/л уменьшается в следующем ряду:



Таким образом, показано, что процессы иницирования и ингибирования локальной коррозии на поверхности алюминия в значительной степени определяется природой и концентрацией аниона, и условиями анодной поляризации. Показано неоднозначное влияние анионов нитрата, сульфата, фосфата (NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) на электрохимические свойства алюминия.

Список литературы

1. Сняевский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Сняевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 2004. – 368с.
2. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1967. – 237с.

ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Л.Р. Хайруллина, Ф.И. Кашапова

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса 68, leniza_rinatovna@mail.ru

Алюминий обладает высокими коррозионными свойствами в различных средах – в атмосферных условиях, в морской воде, в растворах неорганических соединений. Это связано с тем, что он легко пассивируется в этих средах с образованием защитной оксидной пленки. В связи с этим алюминий и его сплавы широко применяются в различных областях техники (авиация, строительство, автомобильная промышленность), поскольку наряду с высокой коррозионной стойкостью имеют такие качества, как легкость, прочность, тепло- и электропроводность, невысокая стоимость и доступность. Тем не менее в процессе эксплуатации алюминиевого оборудования возникают проблемы из-за межкристаллитного и питтингового разрушения конструкций. Подобная локальная коррозия наблюдается, в основном, в нейтральных средах,

содержащих хлорид ионы, и является следствием нарушения пассивного состояния в отдельных точках поверхности металла [1–3]. Также известно, что питтинговая коррозия алюминия может развиваться при анодной поляризации [4].

Целью работы являлось исследование влияния одно-, двух- и трехвалентных анионов и их концентрации на кинетику анодного растворения алюминия, а также вид и характер коррозионных поражений.

В качестве рабочего использовали электрод из алюминия марки А5 (99,5%) с рабочей поверхностью 1 см². Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре и свободном доступе воздуха. Поляризационные измерения сопровождались микроскопическими исследованиями состояния поверхности рабочего элект-

трода.

Влияние одновалентных анионов на электрохимическое поведение алюминия на примере хлоридов и нитратов. Установлено, что в растворах хлоридов ток анодного растворения значительно выше, чем в нитратах – на 2–2,5 порядка. И наблюдается четкая тенденция его роста с увеличением концентрации хлорид-иона.

Хлорид-ионы активируют процесс анодного растворения алюминия. Это приводит к локальным разрушениям защитной оксидной пленки и увеличению скорости саморастворения металла.

Показано, что концентрация хлоридов значительно влияет на размеры и формы локальных очагов разрушения, возникающих на поверхности после анодной поляризации. Например, при небольшой концентрации (10^{-3} М) наблюдается относительно небольшие и немногочисленные питтинги. В более концентрированных средах они разрастаются в обширные язвенные разрушения с сильно растравленными краями, вытянутые в направлении прокатки. В отличие от хлоридов, в растворах нитратов, потенциал питтингообразования достигает 1,5–2 В. Для этих растворов характерно наличие четко выраженной области пассивности, а также резкое увеличение анодного тока после достижения потенциала питтингообразования.

В качестве двухвалентных анионов иссле-

довали растворы сульфат-ионов. Выявлено, что кинетика анодного процесса в этих растворах в малой степени зависит от концентрации раствора, особенно в начальный период поляризации (до 200 мВ). При дальнейшей поляризации (больше 200 мВ) в более разбавленных средах (меньше 10^{-1} М) наблюдается нестабильность образования оксидной пленки – протекание непрерывных и взаимосвязанных процессов – растворение и рост оксидного слоя. в более концентрированных средах этот процесс стабилизируется. В растворах сульфатов натрия и калия и серной кислоте коррозионных поражений не наблюдалось. Однако в растворах сульфате алюминия и аммония при концентрации менее 10^{-2} М были выявлены очаги коррозии в виде язв.

В растворах фосфатов с двух- и трехвалентными анионами питтинговая коррозия при анодной поляризации не выявлялась. После стабилизации ток пассивации в мало концентрированных растворах с повышением электродного потенциала изменялся незначительно.

Таким образом, можно считать, что многовалентные анионы, в той или иной мере, ингибируют питтинговую коррозию, повышая потенциал питтингообразования или вообще исключая её зарождение.

Список литературы

1. *Коррозия. Справочное издание: Пер. с англ. / Под ред. Л.Л. Шрайера.* – М.: Металлургия, 1981. – 632с.
2. *Синяевский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.* – 2-е изд., пер. и доп. / В.С. Синяевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368с.
3. *Сторчай Е.И. К вопросу о питтинговой коррозии алюминиевых сплавов / Е.И. Сторчай, А.В. Туковская // Защита металлов, 1965. – Т.1. – №3. – С.293–296.*

ПАССИВАЦИЯ И АНОДНО-АНИОННАЯ АКТИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

Л.Р. Хайруллина, И.О. Михалишин

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса 68, leniza_rinatovna@mail.ru

Благодаря своей высокой коррозионной стойкости алюминий и его сплавы активно применяются в качестве основного конструкционного материала в авиации, автомобилестроении и т.п. В связи с высокой электрохимической ак-

тивностью в реакциях взаимодействия с водой и водными растворами солей, алюминий широко используется в качестве анодного материала в электрохимических технологиях очистки природной воды и сточных вод [1, 2]. Кроме того,

алюминий в качестве растворимого анода используется при получении электрохимическим способом высокодисперсных частиц оксидов и гидроксидов алюминия. В этих процессах предполагается его активная ионизация в электролите и максимальный выход продукта растворения, при сведении к минимуму коррозии (само растворения) металла.

Поэтому, целью данной работы являлось исследование процессов пассивации и анодно-анионной активации алюминия, в водных галогенид-содержащих растворах электролитов в широком диапазоне концентраций. Объектом исследования являлся алюминиевый электрод (Al – 99,50 %) в виде тонкой пластины с рабочей поверхностью 1 см². Подготовка рабочего электрода проводилась по стандартной методике – химическое обезжиривание, травление, осветление. В качестве исследуемых сред использовали растворы галогенидов с различным анионным составом в диапазоне концентраций от 10⁻⁵ до 1,0 моль/л.

Галогенид-ионы (I⁻, Br⁻, F⁻, Cl⁻) относятся к типичным активаторам анодного растворения алюминия. Причем активация анодного процесса начинается при определенном потенциале, который называют потенциалом анодно-анионной активации. При достижении этого потенциала наблюдается резкое возрастание тока. Такая анодно-анионная активация приводит к локальному разрушению защитной оксидно-гидроксидной пленки.

Активированное состояние алюминия характеризуется независимостью потенциала от анодного тока. Согласно полученным результатам, потенциал активации уменьшается с увеличением концентрации галогенидов в растворе.

Это не противоречит данным, полученным ранее другими исследователями [3]. Эти авторы

установили, что потенциал активации линейно уменьшается с увеличением активности хлорид-ионов, и вывели уравнение для активированного алюминия.

$$E_{\text{акт}} = E_{0\text{акт}} - b \cdot \lg a_{\text{Г-}},$$

$a_{\text{Г-}}$ – активность галогенид-ионов; $E_{0\text{акт}}$ – потенциал активации алюминия при $a_{\text{Г-}} = 1$; $b = 0,102 \pm 0,012$ В

Экспериментально установлено, что при переходе от йодидов к бромидам, фторидам и хлоридам потенциал активации уменьшается. По всей вероятности, это связано с величиной кристаллографического радиуса галогенид-иона.

В результате анодно-анионной активации на поверхности электрода появляются локальные поражения – питтинги. После длительной анодной поляризации (до 3 В) на поверхности электрода формируется неравномерная шероховатая пленка с блестящим питтингом, вытянутым в направлении прокатки. На количество и размеры питтингов существенное влияние оказывает концентрация аниона в растворе. В более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ М) плотность и размеры питтингов увеличиваются, и они разрастаются в обширные язвенные разрушения с сильно растравленными краями и шероховатой внутренней поверхностью.

Таким образом, параметры анодной поляризации и электрохимические характеристики алюминиевого электрода определяются физико-химической природой компонентов и концентрацией раствора. При анодной поляризации алюминия в галогенидсодержащих средах имеет место анодно-анионная активация и переход металла в активированное состояние, которое может сопровождаться локальным разрушением электрода.

Список литературы

1. Дресвянников А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю. *Электрохимическая очистка воды.* – Казань: ФЭН, 2004. – 207с.
2. Starowicz M., Starowicz P., Stypula B. // *J. Solid State Electrochem*, 2014. – Vol.18. – P.3065–3071.
3. Самарцев В.М. // *Защита металлов*, 1992. – Т.28. – №5. – С.760–767.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ ФОСФАТ-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Л.Р. Хайруллина, И.В. Христофоров

Научный руководитель – к.х.н., доцент И.О. Григорьева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, Казань, ул. Карла Маркса 68, leniza_rinatovna@mail.ru*

Электрохимическое и коррозионное поведение алюминия в водных растворах является предметом интенсивного изучения. Это связано с его активным использованием в качестве конструкционного материала, а также в качестве растворимого анода в различных технологиях. Так, например, алюминий перспективен в качестве анодного материала в электрохимических технологиях очистки воды [1], синтеза прекурсоров оксидов алюминия высокой чистоты [2–4] и тому подобное. Использование растворимого алюминиевого анода предполагает его активную ионизацию в водном солевом растворе, сведение к минимуму коррозии (саморастворения) металла при максимальном выходе продукта растворения материала электрода.

Поэтому целью исследования являлось выявление особенностей электрохимического и коррозионного поведения алюминия в фосфат-содержащих растворах (Na_2HPO_4 и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – $1,0$ моль/л), а также влияние различных добавок (NaCl , NaOH).

Согласно результатам эксперимента, в более разбавленных растворах фосфатов (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) образование оксидной пленки нестабильно – идет непрерывный процесс ее растворения и роста. При возрастании концентрации соли формируется устойчивая во времени пассивная пленка. Увеличение концентрации раствора приводит к возрастанию плотности тока в области пассивности и увеличению протяженности этой области. При этом значение плотности тока в трехзамещенном фосфате натрия (Na_3PO_4) выше, чем в растворе двухзамещенного фосфата (Na_2HPO_4) – в 4–5 раз в более разбавленных растворах (10^{-5} – 10^{-3}) и более чем на порядок в более концентрированных (10^{-2} – 1 М). Значение плотности тока в растворе Na_3PO_4 выше, чем в Na_2HPO_4 в среднем в 4–5 раз в разбавленных (10^{-5} – 10^{-3} моль/л) растворах и более,

чем на порядок в концентрированных (10^{-2} – $1,0$ моль/л) фосфатсодержащих растворах. В целом, электрохимическое поведение алюминиевого электрода при анодной поляризации в исследуемых растворах, имеет в концентрированных растворах (10^{-2} – $1,0$ моль/л) щелочную реакцию вследствие интенсивного гидролиза фосфата натрия.

Анализ хронопотенциограмм показал, что увеличение содержания соли способствует значительному смещению потенциала алюминиевого электрода в сторону отрицательных значений. Например, при изменении концентрации раствора от 10^{-5} – 10^{-4} до 10^{-2} – $1,0$ моль/л потенциал электрода смещается в среднем на 0,9–1,2 В.

Показано, что добавление NaCl в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в количестве $> 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяет характер анодной поляризации и способствует локальному нарушению целостности защитной оксидной пленки алюминия. При этом увеличение концентрации Cl^- -ионов в 10 раз приводит к уменьшению потенциала активации на 1,0 В, увеличение Cl^- -ионов в 100 раз – на 2,0 В. При этом на поверхности электрода наблюдаются локальные разрушения.

Добавка гидроксида натрия в 0,1 М раствор Na_3PO_4 способствует смещению потенциала коррозии в отрицательную сторону на 0,4–0,5 В и увеличению плотности тока коррозии в 6–9 раз ($\text{CNaOH} = 10^{-3}$ – 10^{-1} моль/л).

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных растворах, содержащих фосфат-ионы в широком диапазоне концентраций и установлена зависимость ряда электрохимических характеристик от состава и концентрации раствора. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для целенаправленного выбора оптимальных условий ионизации или пассивации алюминиевого электрода в различных практических приложениях.

Список литературы

1. Дресвянников А.Ф. Электрохимическая очистка воды / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников. – Казань: ФЭН, 2004. – 207с.
2. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами / Е.В. Петрова [и др.] // Вестник КГТУ, 2009. – №6. – С.55–67.
3. Скундин А.М. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока / А.М. Скундин, Н.В. Осетрова // Электрохимическая энергетика, 2005. – Т.5. – №1. – С.3–15.
4. Григорьева И.О. Анодное и коррозионное поведение алюминия в нитратсодержащих электролитах / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казан. технол. ун-та, 2012. – Т.15. – №7. – С.275–278.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

Е.П. Христунова, Л. Miklikova, Е.В. Дорожко
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eph2@tpu.ru

Создание биоконъюгатов наночастиц (НЧ) благородных металлов (Ag, Au, Pt) – это одна из возможностей синтеза новых комплексов с уникальными характеристиками. Свойства биоконъюгатов напрямую зависят от вида субстрата и типа наночастиц. Благодаря соответствующей площади поверхности большинство благородных наночастиц проявляют высокую транспортную способность и могут быть использованы в качестве электрохимических меток. Наночастицы серебра являются идеальными кандидатами фундаментальных исследований взаимодействия «белок-наночастица». Бычий сывороточный альбумин (БСА) широко применяется в медицине и различных видах анализа, как модельный белок для изучения взаимодействия белков с металлами, поскольку альбумины являются широко распространенными белками в крови.

В последнее время усилия исследователей направлено на разработку электрохимических иммуносенсоров, где наночастицы металлов в составе биоконъюгата используются, как метки при детекции антигенов-антител в крови человека. Для любого практического применения НЧ в биологических жидкостях, которые содержат в своем объеме концентрацию NaCl около 150 ммоль/л,

необходимо контролировать их склонность к агрегации, агломерации и дестабилизации.

Настоящая работа посвящена оценке стабилизирующих и протекторных свойств БСА в коллоидных растворах НЧ серебра. Наночастицы серебра синтезировали химическим восстановлением из AgNO_3 [1]. В работе меняли концентрацию БСА «без» и «с» последующим введением хлорида натрия. Растворы биоконъюгатов и наночастиц серебра исследовали методом динамического рассеяния света (табл. 1) и УФ-спектрофотометрией (рис. 1).

По полученным данным можно сделать вывод, что размер наночастиц серебра увеличива-

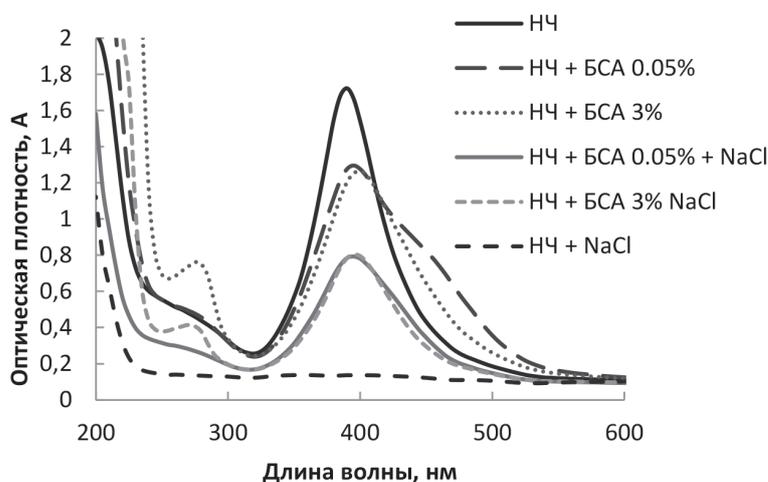


Рис. 1. Спектры поглощения БСА с наночастицами серебра (10 мкг/мл) «без» и «с» последующим введением хлорида натрия, $C(\text{NaCl}) = 0,9\%$

ется в зависимости от введённой концентрации в раствор БСА (табл. 1). Кроме того, БСА оказывает стабилизирующее действие на наночастицы серебра продолжительностью один месяц.

Независимо от введённой концентрации БСА в раствор наночастиц серебра, невозможно разрушение коллоида за счет образования осадка $\text{AgCl}\downarrow$ о чём свидетельствуют данные спектрофотометрического анализа (рис. 1). Кроме того при введении хлорида натрия в интервале концентраций БСА от 0,05 до 1%, происходит разрушение крупных наночастиц серебра и смещение полосы поглощения к 400 нм, за счёт повышения ионной силы раствора и сорбции

Список литературы

1. Solomon S.D., Bahadory M., Jeyarajasingam A.V., Rutkowsky S.A., Charles Boritz. // *Journal of Chemical Education*, 2007.– Vol.84.– №2.– P.322–325.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛЬДОНИЯ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ

С.Б. Цыбикова, О.Л. Мезенцева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, san7506@mail.ru

Мельдоний (милдронат, кардионат) – структурный аналог гамма-бутиробетаина, вещества, встречающегося в каждой клетке организма. В основе действия этого средства – положительное влияние на энергетический обмен веществ в организме, а также некоторое тонизирующее действие на центральную нервную систему. Мельдоний в условиях повышенной нагрузки восстанавливает равновесие процессов доставки и использования кислорода в клетках, активизирует те процессы обмена веществ, которые для выработки энергии требуют меньшего расхода кислорода.

С 1 января 2016 года Всемирное антидопинговое агентство включило мельдоний в список запрещенных препаратов. Это резко обострило проблему высокочувствительного и экспрессного определения данного вещества в биологических объектах.

Согласно анализу литературных данных, наиболее часто встречаются методики определения мельдония хроматографическими методами. Применяются мицеллярная элект-

Таблица 1. Распределение частиц по размерам при помощи метода динамического рассеяния света

Название	Доля	Размер
НЧ серебра	18–30 %	8–12 нм
	55 %	45–60 нм
НЧ+БСА 0,05 %	88 %	40 нм
НЧ+БСА 3 %	30 %	13–18 нм
	40–50 %	63–70 нм

ионов натрия. Таким образом, можно рекомендовать БСА, в качестве стабилизатора при последующем получении биоконъюгатов.

трокинетическая хроматография с косвенным детектированием, ВЭЖХ с масс-селективным детектированием, жидкостная хроматография, гидрофильная хроматография и др. Предел обнаружения для данных методов составляет 1 нг/мл^{-1} . По метрологическим параметрам методы удовлетворяют аналитическим требованиям, но высокая стоимость оборудования не позволяет внедрить данные методики повсеместно. Наряду с этим применяются электрохимические методы анализа, такие как инверсионная вольтамперометрия, капиллярный электрофорез и потенциометрическое титрование. Потенциометрическое титрование используется для определения качества лекарственной субстанции, но имеющийся предел обнаружения не позволяет определять мельдоний в биологических объектах. В связи с этим разработка современных высокоэффективных электрохимических методик остаточного содержания мельдония в биологических объектах (кровь, моча) и биологически активных добавках является крайне актуальной.

Цель работы – изучение электрохимиче-

ского поведения мельдония на углеродсодержащих электродах и подбор основных вольтамперометрических условий его определения в биологических объектах. В работе использован автоматизированный вольтамперометрический комплекс СТА-М, обработка полученных данных проводилась с помощью установленной программы «СТА». Для устранения мешающего влияния растворенного кислорода использован метод деаэрации – пропускание азота через раствор.

Апробированы различные варианты, с использованием двух- и трехэлектродных схем: с использованием графитового, стеклоуглеродного и ртутно-пленочного электродов в качестве индикаторных электродов без модификации и с модификацией (с органическим и металлическим модификатором); хлоридсеребряного электрода, заполненного 1 моль/дм³ раствором хлорида калия в качестве электрода сравнения; стеклоуглеродный и хлоридсеребряный электроды в качестве вспомогательных. Наибольшей чувствительностью обладает система, состоящая из графитового электрода, модифицированная золотом и хлоридсеребряного электрода. При введении вспомогательного электрода, увеличение аналитического сигнала не наблюдалось, поэтому в дальнейших исследованиях использовали двухэлектродную систему. Изучена зависимость тока пика мельдония от его содержания в растворе на различных типах индикаторных электродов. Величина потенциала окисления органического вещества определяется строением,

структурой и степенью адсорбируемости на гексагонах графита, имеющих π -зонную структуру. Структурное подобие материала электрода и стереоспецифическая адсорбция, по-видимому, благоприятствует переходу электронов и способствует обратимому восстановлению мельдония на графитовых электродах. Показано, что на золото-графитовых электродах наблюдается максимальная чувствительная градуировочной зависимости и диапазон линейности составлял от 6 до $16 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Осуществлен выбор концентрации ионов золота на аналитический сигнал мельдония. Показано, что при концентрации золота $3 \cdot 10^{-3}$ г/л наблюдается максимальный ток пика определяемого вещества и с увеличением ее концентрации аналитический сигнал уменьшается, вероятно из-за увеличения эффективной толщины осадка золота на электроде.

Исследовано влияние pH фонового электролита на аналитический сигнал мельдония. Для этого использовали 0,1 М растворы следующих веществ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, LiCl , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaOH , KOH и буферный раствор Бриттона-Робинсона при pH 9,2. В результате проведенных экспериментов получено, что аналитический сигнал мельдония устойчиво наблюдается в щелочных растворах при pH 9,0–9,3 в буферном растворе Бриттона-Робинсона.

В результате проведенных исследований предложен алгоритм методики выполнения измерений мельдония в биологических средах.

Список литературы

1. Ивановская Е.А. *Электрохимическое поведение кардиопрепаратов и разработка методик их определения в биологических средах.* // Авт. Дисс. На соискание ученой степени канд.хим. наук.– Томск, 1993.
2. Ивановская Е.А., Абакишина С.А., Анисимо-

ва Л.С., Слипченко В.Ф. *Определение органических лекарственных препаратов в биологических средах методами вольтамперометрии* // В кн.: *Электроаналитика Сибири-90. Состояние и перспективы: Тез. Докл. Рег. Конф.*– Томск, 1990.– С.25.

ИОНИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИГЛИЦИНА И ТРИГЛИЦИНА С ИОНАМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.П. Щукина

Научные руководители – к.х.н., ассистент Е.Л. Лебедева; к.х.н., доцент Л.К. Неудачина

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, Dragonfly321@rambler.ru

Молекулы аминокислот и пептидов имеют в своём составе различные донорные группы, которые позволяют им выступать комплексообразующими реагентами при взаимодействии с ионами тяжёлых металлов. Получающиеся при этом комплексные соединения могут иметь широкое применение в аналитической химии, медицине и фармакологии. Так, комплексные соединения этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) могут применяться при определении тяжёлых металлов методом капиллярного зонного электрофореза [1]. При этом введение в капилляр дополнительных реагентов – ди- и триглицина – позволяет добиться лучшего разделения комплексов Me ЭДТА. Хотя механизм селективного действия данных олигопептидов окончательно не установлен, можно предположить, что основной вклад в разделение вносит взаимодействие ионов металлов с донорными центрами олигопептидов.

Для объяснения механизма действия комплекс-селекторов необходимо располагать информацией об устойчивости комплексов, образуемых диглицином (ГГ) и триглицином (ГГГ) с ионами металлов, а также о возможности образования разнолигандных комплексов Me-ГГ-Г(ГГ)-ЭДТА в условиях электрофоретического разделения: фоновый электролит на основе 0,1 моль/дм³ фосфатного буферного раствора (рН 4,5) с добавлением 1 • 10⁻⁵ моль/дм³ гидроксида цетилтриметиламмония, температура 25 °С.

Литературные данные об ионизации и комплексообразовании олигопептидов глицина с ионами металлов противоречивы и недостаточны для объяснения влияния реагентов на разделение комплексов Me-ЭДТА в электрофоретическом эксперименте. Образование разнолигандных комплексов ионов металлов с ЭДТА, ГГ и ГГГ ранее не изучалось. В связи с этим в рамках данной работы были исследованы кислотно-основные свойства ГГ и ГГГ,

устойчивость образуемых ими комплексов с ионами некоторых тяжёлых металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) и Cr(III)), а также разнолигандных комплексов Me-ГГГ(ГГ)-ЭДТА методом потенциометрического титрования при ионной силе, равной 0,1 моль/дм³ (KCl или KNO₃), и температуре 25 °С. Для определения констант ионизации олигопептидов и устойчивости комплексов титровали растворы олигопептидов в отсутствие и в присутствии ионов металлов растворами HCl или NaOH. Потенциометрическое титрование для определения констант устойчивости разнолигандных комплексов проводили в соответствии с методикой, описанной в статье [2].

Константы кислотной ионизации исследуемых реагентов рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха [3]. Установлено, что с увеличением длины пептидной цепи основность аминогруппы и кислотность карбоксильной группы уменьшаются.

Общие константы устойчивости комплексов ГГГ и ГГ с ионами тяжёлых металлов состава 1 : 1 и 1 : 2 (металл : лиганд) рассчитаны по выражению, предложенному Г. Ирвингом и Х. Роскотти [4]. С использованием программы CLINP 2.1 [5] рассчитаны общие константы устойчивости предполагаемых депротонированных комплексов исследуемых металлов с олигопептидами глицина. Показано, что величины констант устойчивости для всех исследованных металлов достаточно близки, при этом для металлов четвёртого периода соблюдается ряд Ирвинга-Вильямса [6].

Константы образования разнолигандных комплексов при взаимодействии олигопептидов с комплексами Me-ЭДТА, рассчитанные с использованием системы компьютерной математики Maple 16, оказались невелики, однако можно предположить, что это взаимодействие также вносит вклад в разделение комплексов методом капиллярного зонного электрофореза.

Список литературы

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. // *Аналитика и контроль*, 2014. – Т.18. – №4. – С.458–468.
2. Froneus S. // *Acta Chem. Scand.*, 1950. – Vol.4. – P.72–87.
3. Альберт А., Сержент Е. *Константы ионизации кислот и оснований.* – М.: Химия, 1964. – 180с.
4. Irving H., Rossotti H.S. // *J. Chem. Soc.*, 1953. – P.3397–3405.
5. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Мерный С.А. // *Вестн. Харьковск. ун-та*, 1999. – №437. – Вып.3(26). – С.17–35.
6. Irving H., Williams R.J.P. // *J. Chem. Soc.*, 1953. – P.3192–3210.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗИМАЗНОЙ АКТИВНОСТИ
ХЛЕБОПЕКАРНЫХ ДРОЖЖЕЙ
ХРОНОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Х. Батжаргал, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н. А.П.Чернова

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

В настоящее время на рынке пищевых продуктов для приготовления продуктов питания в домашних условиях присутствуют дрожжевые препараты различного качества (Саф-Момент, Саф-Левюр, ТМ «Смачна Кухня», Ракмауа, Dr. Oetker, Трапеза и др.). Для биотехнологического процесса получения качественного продукта (препарата) используют свежие, здоровые пекарские дрожжи с высоким уровнем активности, что обеспечивает стабильность процесса брожения [1]. Кроме этого, параллельно производят контроль жизнеспособности дрожжей с использованием прямых методов микробиологии, который осуществляется в специализированных лабораториях. Таким образом, все большую популярность приобретают методы быстрой микробиологии, основанные на измерении в анализируемом образце какого-либо физико-химического параметра [2].

Целью нашей работы являлась определение зимазной активности пекарских дрожжей хронокондуктометрическим субстратным методом.

В качестве объекта исследования были выбраны широко распространённые на рынке пекарские дрожжи марок Саф-Момент, Dr. Oetker и Трапеза. О зимазной активности пекарских дрожжей судили по скорости изменения электропроводности после добавления субстрата к образцу в ходе кондуктометрического анализа [3]. В качестве субстрата выступал 5% раствор глюкозы, который вносили после 5 минут анализа. Изменение электропроводности фиксировали через 15, 20, 25, 30, 35, 40 мин на приборе

«Анализатор метаболической активности» [4]. Суммарную зимазную активность дрожжевого продукта определяли по формуле [3]. Результаты зимазной активности представлены в виде

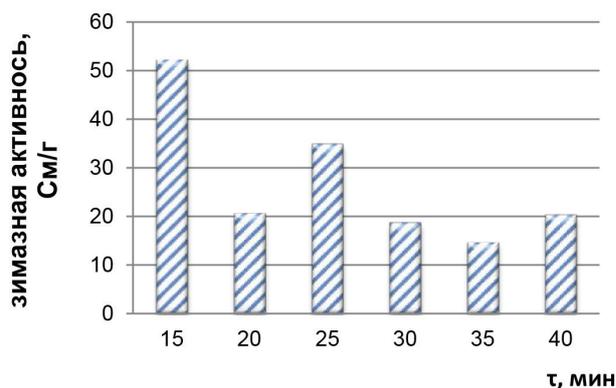


Рис. 1. Гистограмма определения зимазной активности пекарских дрожжей хронокондуктометрическим методом через 15, 20, 25, 30, 35, 40 мин.

гистограммы (рис. 1).

Для установления качества дрожжевых препаратов использовали манометрический метод определения зимазной и мальтазной активностей [5].

В ходе работы было установлено, что оптимальным временем определения зимазной активности хронокондуктометрическим методом является 15 мин. В случае увеличения времени (более 15 мин.) происходит уменьшение активности, связанное с завершением процесса брожения. Также была установлена линейная кор-

реляция между хронокондуктометрическим и манометрическим методами определения активности. Было выявлено, что исследуемые препара-

ты дрожжей обладают специфичной зимазной активностью и содержат хлебопекарные дрожжи хорошего и среднего качества.

Список литературы

1. Бабьева И.П. Биология дрожжей / И.П. Бабьева, И.Ю.Чернов.– М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004.– 456с.
2. Патент РФ № 2229126. Способ оценки ферментативной активности дрожжей от 20.05.04. Авторы: Г.С. Качмазов, И.К. Сатцаева, З.Г. Галимова, Л.М. Семенова.
3. Асташкина А.П., Яговкин А.Ю., Бакибаев А.А. Субстратный способ определения суммарной ферментативной активности дрожжевых клеток // Вестник казанского технологического университета, 2009.– №2.– С.96–102.
4. Патент на полезную модель РФ №76340. Анализатор метаболической активности биокатализаторов от 14.04.2008. Авторы: А.А. Бакибаев, А.П. Чернова, А.Ю. Яговкин, В.В. Жук, Д.М. Медведев, М.И. Тартынова, А.Е. Маркелов, А.Н. Мержа, В.И. Чернов.
5. Инструкция по микробиологическому и теххимическому контролю дрожжевого производств / Минпищепром; ВНИИХП.– М.: Издательство «Легкая и пищевая промышленность», 1984.

ДИАГНОСТКА ОПУХОЛИ МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМАГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 , НАЦЕЛЕННЫХ pH-ЗАВИСИМЫМ ВСТРАИВАЮЩИМСЯ ПЕПТИДОМ

О.Я. Брикунова

Научный руководитель – к.б.н., доцент А.Г. Першина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, osy_23@mail.ru

Применение наноматериалов в медицине открывает новые возможности в диагностике и терапии заболеваний. Размер наночастиц сопоставим с размером биомолекул таких как РНК и белки, что обуславливает перспективы их применения для неинвазивной прижизненной визуализации. Для эффективного взаимодействия наночастиц с биологической мишенью поверхность наночастиц модифицируется с использованием молекул, способных специфически взаимодействовать с клетками в патологическом очаге.

Одним из перспективных типов подобных конструкций являются магнитные наночастицы Fe_3O_4 , поверхность которых функционализована pH-зависимым встраиваемым пептидом (Fe_3O_4 -pHLIP) [1]. Данная конструкция обладает МРТ-контрастными свойствами и способна специфически накапливаться в поврежденных тканях, за счет встраивания пептида в мембрану клеток при пониженной межклеточной pH. Это открывает возможность успешно применять

данную конструкцию для диагностики опухолей, выявления воспаления и ишемии.

Цель данной работы заключалась в исследование способности наноматериала Fe_3O_4 -pHLIP селективно накапливаться в экспериментальной опухоли (ксенографт) для визуализации опухоли методом магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Эксперимент был проведен на иммунодефицитных мышах линии SCID, с трансплантированной опухолью аденокарциномы молочной железы человека MDA-MB-231, на базе SPF-вивария ИЦИГ СО РАН (г. Новосибирск). Мышам прививали подкожно в область правой лопатки 5×10^5 опухолевых клеток. Животных с развитой опухолью были разделены на две группы. Экспериментальной группе (n=5) внутривенно вводили Fe_3O_4 -pHLIP в физиологическом растворе (2 мг/кг), мышам контрольной группы препарат не вводили. Животных сканировали на МР-томографе (Bruker Biospec, 11,7 Т) через 2 и 40 часов после введения Fe_3O_4 -pHLIP. После

сканирования животных выводили из эксперимента, методом асфиксии с CO_2 , и забирали образцы тканей органов (селезенка, печень, почка, тимус) и опухоли. Для оценки эффективности накопления препарата в опухоли, определяли концентрацию железа в образцах феррозиновым методом, методами гистологического анализа (окрашивание по Перлсу) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На T2-взвешенных МРТ изображениях экспериментальных животных регистрировали снижение интенсивности сигнала от опухоли уже через два часа после введения наноконъюгата, на T2-изображениях полученных через 40

часов после введения подавление сигнала от опухоли усиливалось, что свидетельствовало о накоплении наноконъюгата в опухоли. Накопление наночастиц в опухоли было подтверждено данными определения концентрации железа. По данным исследования ткани опухоли, полученной от экспериментальной группы животных, методом ПЭМ обнаруживали скопление Fe_3O_4 -pHLIP во внутриклеточных везикулах.

Таким образом, подтверждена возможность применения наноматериала Fe_3O_4 -pHLIP для визуализации опухолей методом МРТ, за счет его способности селективно накапливаться в клетках опухоли.

Список литературы

1. Demin A.M., Pershina A.G., Nevskaya K.V., Efimova L.V. et al. pHLIP-modified magnetic nanoparticles for targeting acidic diseased tissue // *RSC Advances*, 2016.– Т.6.– С.60196–60199.

ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ СПОРТСМЕНОВ

А.А. Бугаева, Е.С. Чиканова

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

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55-А, bugaeva.na@mail.ru

В современном спорте высоких достижений биохимический контроль состояния спортсменов является практически обязательной составной частью процесса его подготовки. В прошедшие десять лет наблюдался сильный всплеск внимания к изучению слюны и её свойств. Слюнные железы тонко реагируют на любые изменения в состоянии внутренних органов и систем организма, будь это патологический процесс или физиологическое состояние.

В исследовании принимали участие баскетболисты в возрасте от 18 до 22 лет, и девушки, занимающиеся фитнесом, в возрасте от 18 до 25 лет. У обследуемых собирали ротовую жидкость в стерильную пробирку с плотно закрывающейся крышкой не ранее чем через 2 часа после приема пищи, до и после интенсивной физической нагрузки, а также на следующий день после восстановления. В полученных образцах слюны определяли содержание ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} , глюкозы, pH среды [1].

Известно, что физиологической нормой содержания ионов кальция считается 1–2 ммоль/л [2]. У обследуемых баскетболистов содержание

ионов Ca^{2+} падает ниже нормы после тренировки. Это связано с тем, что во время тренировки часть кальция выходит вместе с потом. Утром следующего дня концентрация приходит в норму, что говорит об успешном восстановлении организма. Для девушек, занимающихся фитнесом концентрация ионов Ca^{2+} не изменяется.

При физической нагрузке мышечная деятельность осуществляется за счет расщепления АТФ, сопровождающееся выделением PO_4^{3-} ионов и выделением большого количества энергии [3]. В зависимости от степени нагрузки концентрация PO_4^{3-} в слюне может как увеличиваться, так и уменьшаться. У баскетболистов содержание PO_4^{3-} в слюне незначительно уменьшается в ходе тренировки, а после восстановления возвращается к исходному значению, что говорит о средней степени нагрузки на организм и хорошем восстановлении. Для всех испытуемых содержание PO_4^{3-} находится в пределах физиологической нормы (1,9–7,7 ммоль/л) [2]. У девушек, занимающихся фитнесом концентрация PO_4^{3-} ионов уменьшается после тренировки, что говорит о работе в зоне высокой нагрузки.

Глюкоза является главным источником энергии в организме. Быстрота ее распада и окисления, а также возможность быстрого извлечения обеспечивают экстренную мобилизацию энергетических ресурсов при стремительно нарастающих затратах энергии в случаях интенсивных мышечных нагрузок [4]. Нормальное содержание глюкозы в смешанной слюне человека варьируется в пределах 0,06–0,17 ммоль/л [2]. У всех наблюдаемых спортсменов концентрация глюкозы остается в пределах нормы. На следующее утро уровень глюкозы увеличивается, что говорит о восстановлении организма.

Среднее значение рН слюны в нормальном состоянии 6,5–7,0 [2]. Измерение рН проб слюны баскетболистов выявило следующее распределение показаний: до и после тренировки преобладает рН свыше 6 единиц, то есть буферные системы в слюне сохраняют свою емкость и поддерживают кислотность слюны в норме. Изме-

нение рН в сторону более кислых сред на утро следующего дня объясняется суточными колебаниями кислотности. Следовательно, можно сделать вывод об отсутствии патогенных отклонений кислотности среды у исследуемой группы спортсменов. У группы девушек наблюдается рН в районе 5–6 единиц, что говорит о наличии заболеваний, связанных с пищеварительной системой. После тренировки значение рН увеличивается и кислотность слюны приближается к нормальному значению, однако после восстановления снова падает, что говорит о возвращении организма в исходное состояние.

Таким образом, в работе исследовано влияние физической нагрузки на состав ротовой жидкости спортсменов-баскетболистов и девушек, занимающихся фитнесом. Показана возможность лабораторной диагностики уровня физической нагрузки на организм человека по составу слюны.

Список литературы

1. Чиканова Е.С., Турманидзе В.Г., Голованова О.А. // *Вестник Омского университета*, 2015.– №2.– С.50–54.
2. Вавилова Т.П. *Биохимия тканей и жидкостей полостей рта: учебное пособие*. 2-е изд., испр. и доп.– М.: 2008.– 208с.
3. Михайлов С.С. *Спортивная биохимия: учебник для вузов и колледжей физической культуры*. 2-е изд., доп.– М.: Советский спорт, 2004.– 220с.
4. Бескровная Е.В., Мосур Е.Ю., Ямкова В.И.; под ред. проф. Семиколоновой Н.А. *Медицинская биохимия: Лабораторный практикум*.– Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2005.– 76с.

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*

В современном мире в связи с развитием атомной индустрии экологические проблемы становятся проблемами глобального масштаба. В связи с тем, что тяжелые и радиоактивные металлы имеют возможность накапливаться во всей пищевой цепи и, следовательно, в организме человека, загрязнения водных объектов неорганическими и органическими веществами являются одними из самых важных проблем охраны окружающей среды [1].

Известно, что при добыче и переработке руд образуются жидкие радиоактивные отходы, которые представлены следующими основными

видами: технологическая вода, шахтная вода, растворы выщелачивания. Поэтому в настоящее время одной из актуальных международных экологических задач является очистка воды от солей тяжелых и радиоактивных металлов до нормативов, предусмотренных действующими стандартами для питьевой воды. Ионы урана являются одними из самых распространенных отходов атомной промышленности. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для растворимых соединений урана составляет 0,1 мг/л, уран относят к первому классу опасности [2].

Целью работы является изучение сорбции

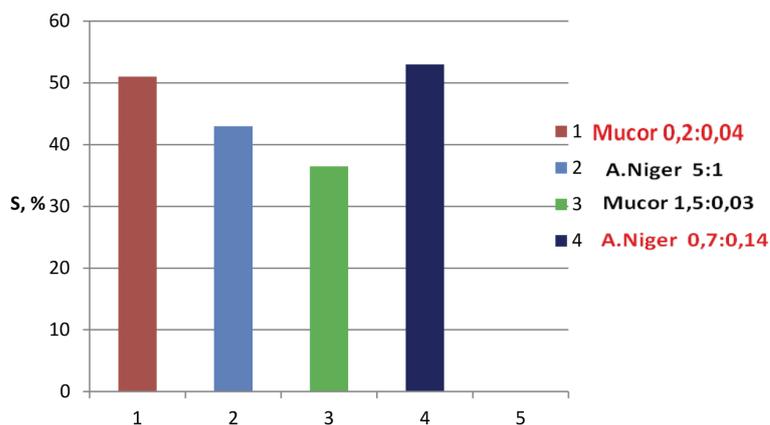
Таблица 1. Концентрация ионов урана после сорбции различными видами композитных сорбентов при времени экспозиции 4 часа

Сорбент	Исходная концентрация ионов урана, мкг/л	Конечная концентрация ионов урана, мкг/л	Степень сорбции, %
<i>Mucor</i> +Fe ₂ O ₃	230,3	110,9	51
<i>A. Niger</i> +Fe ₃ O ₄	230,3	131,7	43
<i>Mucor</i> +Fe ₃ O ₄	230,3	146,3	36,5
<i>A. Niger</i> +Fe ₂ O ₃	230,3	108,4	53

онной активности плесневых грибов разных видов, входящих в состав композитного биосорбента и определение оптимального времени его экспозиции на модельных растворах уранила азотнокислого.

В работе мы использовали два вида плесневых грибов – *Aspergillus niger* и *Mucor*, а также два вида наночастиц – наночастицы железа Fe₂O₃ и наночастицы железа Fe₃O₄. В результате получилось 4 вида композитных сорбентов (табл. 1). Исследования 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 основании полученных данных (табл. 1) вычислили степень сорбции исследуемых композитных биосорбентов.

Было обнаружено, что наибольшей сорб-

**Рис. 1.** Зависимость показателя относительной сорбции (S%) от вида сорбента

ционной активностью по отношению к ионам урана обладает композитный сорбент на основе плесневых грибов *A. Niger* и наночастиц Fe₂O₃.

Также были проведены опыты по десорбции сорбентом раствором гидрокарбоната натрия. Было обнаружено, что композитные сорбенты способны десорбировать ионы урана, поэтому их можно использовать многократно.

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.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛАУКОНИТА И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В ОТНОШЕНИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Г.Д. Вачадзе, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов, Е.В. Плотников
Научный руководитель – к.х.н. С.П. Журавков

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

Присутствие микроорганизмов питьевой воде является важнейшим санитарно-гигиеническим параметром, который строго нормируется. Однако, очистка воды от микробиологических загрязнений по-прежнему остается сложной проблемой, особенно в полевых и экстремальных условиях. Поэтому создание и изучение свойств эффективных сорбционных материалов является актуальной темой исследований [1, 2].

В данной работе, в качестве основы для фильтровальных материалов, был выбран глауконит, добываемый в Томской области. Целью исследования была сравнительная оценка сорбционной эффективности разных фракций глауконита и широко используемого сорбента – активированного угля для очистки водных сред от микробиологических загрязнений. В качестве тестовой культуры использовали *E. coli*, как основной показатель для оценки качества воды. Извлечение микробиологических загрязнений из модельной суспензии с помощью исследуемого фильтровального материала проводилось в динамическом режиме. Фильтровальный материал на основе глауконита (Бакчарское месторождение) и активированного угля (марки БАУ-А) загружался в засыпной фильтровальный модуль (стеклянная трубка, длина 150 мм, внутренний диаметр 8 мм), в количестве от 5 до 10 г, в зависимости от соответствующей фракции. Нужные фракции сорбентов получали механическим измельчением и просеиванием через соответствующие сита. Модельная бактериальная суспензия готовилась на отстоянной водопроводной воде путем внесения культуры *E. Coli* для получения конечной концентрации $2,5 \times 10^7$ 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°C . Учёт результатов проводился через 24 часа, путём подсчёта колоний и выражался числом колониобразующих единиц (КОЕ) в 1 мл образца.

В таблице 1 показана эффективность извлечения микробиологических загрязнений из модельной бактериальной суспензии в динамических условиях.

Полученные результаты показали, что крупные фракции сорбентов как глауконита, так и активированного угля показали низкую эффективность при очистке от микробиологических загрязнений. Концентрация бактерий в пробе начинает заметно снижаться фильтрах с загрузкой в диапазоне 0,1–0,5 мм, более эффективно в данном диапазоне сработал активированный уголь. Фракция сорбентов менее 0,1 мм эффективно очищает тестовую суспензию от бактерий *E. Coli*, при этом глауконит полностью удалил бактерии из суспензии, до уровня гигиенических нормативов к питьевой воде. В результате сравнения сорбенты показали близкие результаты, показав удовлетворительную очистку от бактерий только при размере фракций менее 0,1 мм. Стоит отметить, что активированный уголь обладает меньшим гидродинамическим сопротивлением, однако не обладает достаточной механической прочностью.

Таблица 1. Результаты активности сорбентов в отношении микробиологических загрязнений

Исходная концентрация микроорганизмов, КОЕ/мл	Фракция сорбента, мм.	Глауконит. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл	Активированный уголь. Количество бактерий после фильтрации, КОЕ/мл
$2,5 \times 10^7$	менее 0,1	0	$7,2 \times 10$
	0,1–0,5	4×10^4	$8,2 \times 10$
	0,5–1	$1,25 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$

В результате проведённых исследований фильтровального материала установлено, что глауконит Бакчарского месторождения имеет перспективу применения в качестве сорбента. Однако, необходимы расширенные исследования данного материала, в том числе с различной

модификацией поверхности сорбентов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых №МК-5939.2016

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.

МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЩЕГО СОСТОЯНИЯ ОРГАНИЗМА (НА ПРИМЕРЕ РОТОВОЙ ЖИДКОСТИ ЧЕЛОВЕКА)

Ю.Г. Виноградова, Е.С. Чиканова

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

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55-А, Yuligradova@yandex.ru*

Изучение микрокристаллизации биологических жидкостей представляет большой интерес для развития методик диагностики человека [1]. Установлено, что характер микрокристаллов ротовой жидкости имеет индивидуальные особенности, которые связаны с состоянием организма, тканей полости рта, характером питания и экологической обстановкой, а значит может служить критерием для оценки общего состояния организма [2].

Основу микрокристаллов ротовой жидкости (смешанной слюны) составляет хлорид натрия, который при кристаллизации в тонкой пленке в присутствии белков образует кристаллы дендритной формы. При высушивании слюны здорового человека под микроскопом видны микрокристаллы, имеющие характерный рисунок сформированных «листьев папоротника» или «коралловых ветвей» [2]. При отклонении состава слюны от нормы характер рисунка может изменяться в соответствии с пятибалльной шкалой: от полного отсутствия листьев (0 баллов) до полностью развитых (5 баллов) [3].

Для установления типа микрокристаллизации (МКС) слюны использовалась методика кри-

сталлизации в тонкой пленке. Образцы слюны собирали у баскетболистов в возрасте от 18 до 22 лет, а также у группы девушек, начинающих заниматься фитнесом (большой частью не занимавшихся ранее спортом систематически) в возрасте от 18 до 25 лет. Отбор проб проводился до и после тренировки, а также на следующий день после неё. Капли слюны наносили на обезжиренное предметное стекло и высушивали при 25 °С. Кристаллы рассматривали в микроскоп XSP-104 и делали снимки с разрешением 2048×1536 на камеру TopCam UCМOS03100КРА. Полученные изображения оценивали по пятибалльной шкале.

При сопоставлении результатов баскетболистов и девушек было выявлено различие в характере и динамике МКС. Средний балл по группе баскетболистов оказался выше чем средний балл в группе девушек. Это соответствует тому факту, что люди, регулярно занимающиеся спортом, находятся в лучшей физической форме, чем нетренированные люди.

В процессе тренировки тип МКС у баскетболистов практически не изменялся, что говорит о привыкании организма к постоянным нагруз-

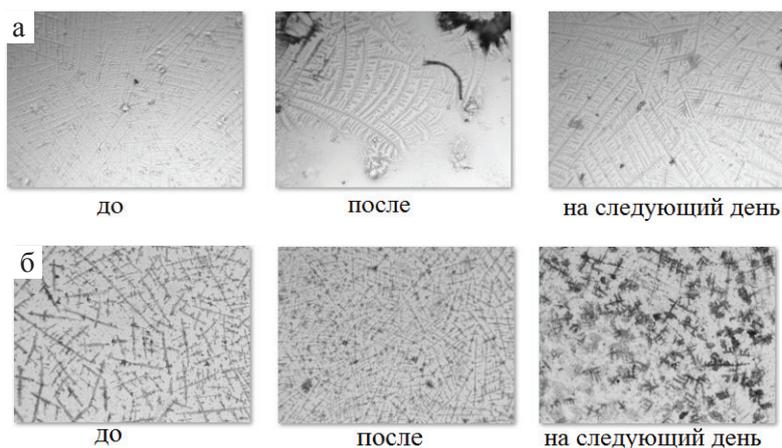


Рис. 1. Изменение типа МКС у группы: а) баскетболистов, б) девушек

кам. У девушек же наоборот были отмечены изменения в сторону ухудшения или улучшения характера МКС в зависимости от индивидуальной переносимости тренировок, а также интенсивности индивидуальной нагрузки.

На следующий день после тренировки у группы баскетболистов тип МКС возвращался к исходному значению, тогда как для большинства девушек было отмечено снижение типа МКС, что соответствует ухудшению состояния организма (рис. 1).

В ходе мониторинга состояния двух групп выявилась избыточная нагрузка в процессе фит-

несс-тренировок, которая при недостаточных релаксационных мерах приводила к постепенному ухудшению состояния начинающих спортсменов. Изменения в состоянии организмов были подтверждены анализом химического состава слюны двух исследуемых групп.

Таким образом в ходе исследования была подтверждена применимость оценки состояния организма по типу МКС независимо от начального состояния, что дает возможность разработки тест-контроля восприятия организмом человека разных физических нагрузок.

Список литературы

1. Колтовой Н.А., Краевой С.А. Диагностика по капле крови. Кристаллизация биоожидкостей. Книга 4. Москва – Смоленск: Электронный математический и медико-биологический журнал «Математическая морфология», 2016.– 237с.
2. Вавилова Т.П. Биохимия тканей и жидкостей полостей рта: учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп.– М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.– 208с.
3. Чиканова Е.С., Голованова О.А., Турманидзе В.Г. // Вестн. Ом. ун-та, 2015.– №2(76).– С.50–54.

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИМОДАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ

С.С. Власов, В.В. Куртуков, А.С. Швыркова
 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. Благодаря разностороннему воздействию на опухоль, такой подход обеспечивает наиболь-

шую эффективность лечения и соответственно, повышение качества и продолжительности жизни пациентов.

В настоящее время, химиотерапия является одним из основных методов лечения онкологических заболеваний. К сожалению, хими-

отерапевтические 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, в последние годы возрос интерес к исследованиям в области целевой доставки противоопухолевых лекарственных средств. Целевая доставка обеспечивает значительное повышение эффективности химиотерапии, а также снижение количества и степени влияния лекарственного средства на здоровые клетки организма.

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]. МГТ считается эффективным терапевтическим методом в лечении онкологических заболеваний [3]. Более того МГТ характеризуется неинвазивностью, что делает ее особенно перспективным в качестве методики нехирургического лечения [4]. 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.

Список литературы

1. Chomoucka J., Drbohlavova J., Huska D., Adam V., Kizek R., Hubalek J. // *Pharmacological Research*, 2010.– Vol.62.– №2.– P.144–149.
2. Arruebo M., Fernández-Pacheco R., Ibarra M.R., Santamaría J. // *Nano Today*, 2007.– Vol.2.– №3.– P.22–32.
3. Kumar C.S., Mohammad F. // *Advanced Drug Delivery Review*, 2011.– Vol.63.– №9.– P.789–808.
4. Alphanbery E. // *Journal of Cancer*, 2014.– Vol.5.– №6.– P.472–479.
5. Soares P.I., Sousa A.I., Ferreira I.M., Novo C.M., Borges J.P. // *Carbohydrate Polymers*, 2016.– Vol.153.– P.212–221.

Целью работы являлась разработка методики получения конъюгата на основе микрочастиц железа (0) с модифицированной поверхностью (МЧ) и противоопухолевого препарата доксорубицина.

Разработанная методика включает в себя 3 основных этапа, а именно, присоединение к поверхности МЧ доксорубицина, стабилизация полученного конъюгата и очистка.

Присоединение осуществляется за счет электростатического взаимодействия между функциональными группами доксорубицина и карбоксильными группами, находящимися на поверхности МЧ.

В качестве стабилизатора был выбран хитозан с молекулярной массой 50–100 кДа. Присоединение хитозана так же осуществляется за счет электростатического взаимодействия. Его молекула имеет положительный заряд, что позволяет использовать его для комплексообразования [5].

Очистка осуществляется за счет центрифугирования реакционной массы и дальнейшей промывки остатка дистиллированной водой.

Методика получения: К водной суспензии микрочастиц железа добавляли определенный объем водного раствора доксорубицина и интенсивно перемешивали. Далее к полученной смеси добавляли раствор хитозана и интенсивно перемешивали. Затем полученную смесь центрифугировали. Супернатант отделяли от осадка декантированием. Далее осадок повторно суспендировали в дистиллированной воде до тех пор, пока не произойдет образование однородной суспензии. Полученную суспензию повторно центрифугировали при тех же условиях.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ МИКРОБИОТЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТРАНСПЛАНТАЦИИ

Н.И. Гудовщикова

Научные руководители – к.б.н., доцент А.Г. Першина; м.н.с. В.А. Петров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nadya_i_300194@mail.ru

На настоящий момент все больше внимания уделяется влиянию состава микробиоты – колоний симбиотических бактерий, населяющих организм, на состояние человека. Сохранение физиологических соотношений в содержании различных видов бактерий крайне важно для поддержания здоровья. При изменении состава флоры, в частности вызванного бесконтрольным приемом антибиотиков, нормальное функционирование организма нарушается. В качестве примера можно привести инфекцию *Clostridium difficile*, которая является главным возбудителем псевдомембранозного колита, тяжёлого заболевания кишечника, зачастую связанного с уничтожением кишечной микробиоты в случае нерациональной антибиотикотерапии [1].

Стандартные методы коррекции флоры включая прием про и пребиотиков не в состоянии восстановить состав микробиоты при его серьезном изменении. В последние годы в мире набирает популярность трансплантация кишечной микрофлоры от здорового донора человеку, страдающему расстройствами стула. В России впервые трансплантация микробиоты от донора к больному человеку успешно прошла в Новосибирске в ЦНМТ [2]. На сегодняшний день инфекция *Clostridium difficile* по рекомендациям FDA является прямым показанием для трансплантации микробиоты [3].

Целью данной работы является разработка методики выделения микробиоты кишечника человека для последующей её трансплантации.

При решении поставленных задач в комплексе использовались разные протоколы пробоподготовки. Для разработки методики использовали образцы кала от разных доноров, навешанных в навеске 1 г, гомогенизированных при помощи пестика и ступки в 5 мл 1% фосфатно-солевого раствора (ФСР). За основу выделения бактериальной культуры взяли метод градиентного центрифугирования, количество градиентной жидкости составляло 1,6, 3,2 и 5,0 мл. Перед нанесением пробы с бактериями

на градиент, пробу очищали от крупного мусора (различных волокон) с помощью стрейнера с размером пор 100 мкм и 70 мкм. От более мелкого мусора (кристаллов солей и т.д.) использовали метод отмывки в ФСР и осаждения бактерий центрифугированием при 5000 и 10000 g, 4 °С, 10, 15 и 30 мин. После градиентного центрифугирования (10000 g, 4 °С, 60 мин.) бактериальное кольцо отбирали и дважды отмывали в ФСР (5 мл пробы и 25 мл ФСР, центрифугирование 14000 g, 5 мин.).

Для анализа качества выделения микробиоты проводили подсчет бактерий микроскопическим методом, определяли концентрацию белка (метод Бредфорда) и ДНК.

Максимальное количество бактериальных клеток ($9,7 \cdot 10^7$ кл/мл), белка (0,30 мг/мл) и ДНК (32 мг/мл) наблюдали в образцах прошедших все степени очистки (стрейнер 100 мкм, отмывка ФСР) и при использовании более щадящего метода центрифугирования (5000 g, 15 мин.), а также наслоение на 5 мл градиентной жидкости. При более жестком центрифугировании (10000 g, 10 мин.; 5000 g, 30 мин.) концентрации клеток, белка и ДНК были низкими – $3,7 \cdot 10^7$ и $4,4 \cdot 10^7$ кл/мл, 0,10 и 0,11 мг/мл, 0,5 и 17,5 мг/мл, соответственно.

В образцах, не прошедших предварительной очистки, при микроскопировании было обнаружено большое количество волокон, микрокристаллов и других примесей, что значительно мешало подсчету клеток и определению концентрации белка и ДНК.

Для сохранения бактериальной культуры, бактерии замораживали в 20% глицерине при -20 °С и -80 °С. МТТ-тест на жизнеспособность бактерий до и после замораживания показал более высокий процент живых бактерий после заморозки при -80 °С.

Таким образом, были подобраны условия для выделения очищенной микробиоты человека, методы стандартизации количественного определения и хранения.

Список литературы

1. Loo V.G., Poirier L., Miller M.A., et al. A Predominantly Clonal Multi-Institutional Outbreak of *Clostridium difficile* –Associated Diarrhea with High Morbidity and Mortality // *N. Engl. J. Med.*, 2005.– Vol.353.– №23(8).– P.2442–2449.
2. Центр новых медицинских технологий [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Новосибирск, 2017.– URL: <http://www.cnmt.ru> (дата обращения: 23.03.2017).
3. [www.fda.gov \[Электронный ресурс\]: https://www.fda.gov/downloads/BiologicsBloodVaccines/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/Vaccines/UCM488223.pdf](https://www.fda.gov/downloads/BiologicsBloodVaccines/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/Vaccines/UCM488223.pdf) (дата обращения: 23.12.2016).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ 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

Биоразлагаемые скаффолды на основе полимолочной кислоты (ПМК) находят широкое применение в регенеративной медицине [1]. Однако, у них есть ряд недостатков, таких как гидрофобность поверхности, малое количество реакционно-способных групп, присутствие остаточных растворителей [2]. Нанесение биополимеров, таких как, желатин позволяет увеличить гидрофильность и биосовместимость скаффолдов [3].

Целью настоящей работы является разработка и исследование физико-химических свойств биodeградируемых скаффолдов на основе полимолочной кислоты с поверхностью, модифицированной желатином.

Модифицирование скаффолда проводили с использованием ранее предложенной стратегии «растворитель/нерастворитель» [4, 5] в два этапа: вначале скаффолд размером 30×10 мм обрабатывали в течение 10 мин. смесью толуол/этанол в объемном соотношении 1/9. После чего наносили желатин из раствора желатина растворенном в натрий-фосфатном буфере (PBS)-желатин с концентрацией 0,005 мг/мл.

Время выдерживания составляло 1, 2, 3, 4 и 5 ч. после чего, полученные образцы тщательно

промывали в PBS и высушивали в вакууме течение 3 ч.

С использованием сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCL-6000 plus) была изучена морфология скаффолда. Также было показано, что диаметр волокон образцов, выдержанных в растворе PBS-желатин увеличивается с увеличением времени выдерживания от $3,91 \pm 0,82$ до $5,30 \pm 0,64$ мкм.

Смачиваемость поверхности скаффолда исследовали методом оптической гониометрии на приборе CAM 101 наблюдали, что скаффолды с нанесенным желатином обладают большей гидрофильностью (краевой угол смачивания 0) по сравнению с чистым скаффолдом из полимолочной кислоты (краевой угол смачивания $59,20 \pm 16,6$).

Таким образом, был получен биodeградируемый скаффолд на основе полимолочной кислоты с использованием нового метода нанесения желатина. Предложенный нами метод модифицирования скаффолда не влияет на макроструктуру, но позволяет увеличить диаметр волокон. Полученные материалы обладают повышенной гидрофильностью

Список литературы

1. Ma P.X. // *Scaffolds for tissue fabrication. Mater. Today*, 2004.– Vol.7.– №5.– P.29–41.
2. Kasoju N., Bora U. // *Silk Fibroin in Tissue Engineering Adv. Healthc. Mater.*, 2012.– Vol.1.– №4.– P.393–412.
3. Yanzhong Zhang, Hongwei Ouyang, Chwee Teck Lim, Seeram Ramakrishna, Zheng-Ming Huang // *Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2005.– 156–159.
4. Ksenia Stankevich; Victor Filimonov; Alex-

andru Gudima; Julia Kzhyshkowska // *Materials Science and Engineering*. June 2015.– P.51:117–126.

5. Semen Goreninskii, Ksenia Stankevich, Evgeny

Bolbasov, Nadezhda Danilenko, Victor Filimonov and Sergei Tverdokhlebov // *MATEC Web of Conferences*, 2016.– 01025.– P.79.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар, В.А. Кириенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Я. Губа

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

Применение микроволнового облучения (МВО) позволяет существенно сократить время проведения реакций с часов до минут, увеличить выход и молекулярную массу продукта, уменьшить полидисперсность полимеров [1].

В качестве катализатора синтеза полимолочной кислоты (ПМК) в основном используют октаоат олова [2]. Однако для применения в биомедицинской и фармацевтической промышленности присутствие примесей металлов нежелательно [3]. Данные о влиянии аминокислот на полимеризацию ОМК в условиях МВО отсутствуют.

Целью данного исследования является изучение процесса полимеризации олигомеров молочной кислоты (ОМК) в присутствии аминокислот

в условиях МВО.

Полимеризацию ПМК проводили в мульти-модальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 280, 360 Вт. В качестве катализаторов использовали следующие аминокислоты: D,L-β-аланин (β-Ala), D,L-α-аланин (α-Ala), аминокусусная кислота (Gly), D,L-β-фенил-α-аланин (β-Phe-α-Ala) и сокатализаторы бензиловый (Bz) и трет-бутиловый спирты (t-BS). Изученные образцы, исследовали ИК и ¹H ЯМР спектральными методами. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом.

Полимеризацию ПМК в условиях микроволнового облучения проводили по общей схеме, приведенной на рис. 1.

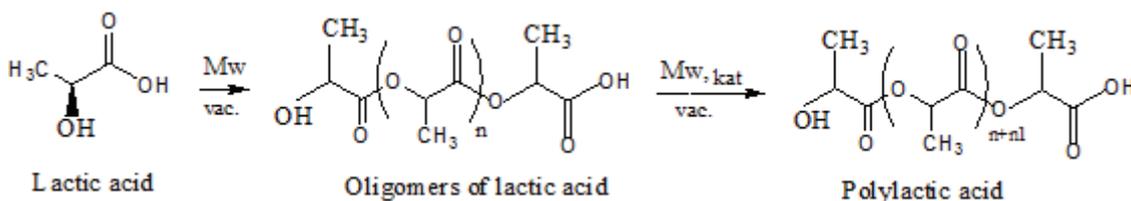


Рис. 1. Синтез полимолочной кислоты

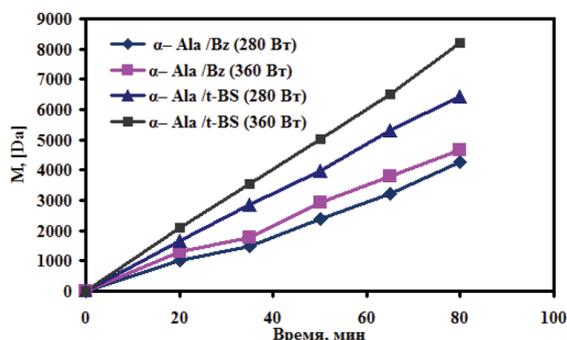


Рис. 2. Кинетика реакции полимеризации ОМК в присутствии 0,3 масс. % катализатора: α-Ala/Bz (1 : 1) при 280 Вт (1), 360 Вт (2); α-Ala/t-BS (1 : 1) при 280 Вт (3), 360 Вт (4)

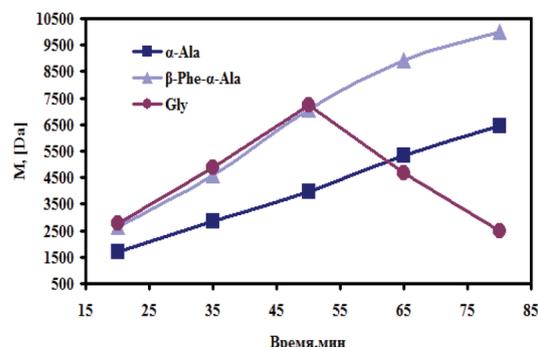


Рис. 3. Кинетика реакции полимеризации ОМК в присутствии 0,3 масс. % катализатора при МВО 280 Вт: 1 – α-Ala/t-BS; 2 – β-Phe-α-Ala/t-BS; 3 – Gly/t-BS

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые реакции полимеризации ОМК в присутствии аминокислот. Следует отметить, что в отсутствие инициатора полимеризация ОМК практически не протекает. Можно предположить, что аланин в отсутствие спиртов находится в виде цвиттер-иона, который является неактивным [4].

В спектрах синтезированных образцов наблюдаются полосы: $\nu(\text{O-H})$ 3500–3000 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1755 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 1500–1430 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 5,17 (1H, q, –CH(CH₃)–), 4,36 (1H, q, –CH(CH₃)OH конечная группа), 1,58 (3H, d, –CH₃).

Список литературы

1. Giachi G. et.al. *Synthesis and Processing of Biodegradable and Bio-Based Polymers by Microwave Irradiation*. Microwave Heating ed. by Dr. Usha Chandra, Florence, 2011.– P.181–206.
2. Masutani K. et.al. *PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. Polymer Chemistry Series 12, 2014.– 1–36.
3. Bakibaev A.A. et.al. *Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating*. Procedia Chemistry 15, 2015.– P.97–102.
4. Якубке Х.-Д., Ешкайт Е. *Аминокислоты, пептиды, белки*.– М.: Мир, 1985.– 82с.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА АЛЛОХОЛ, ТАБЛЕТКИ, ПОКРЫТЫЕ ПЛЕНОЧНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

А.А. Дранников^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., доцент М.Е. Трусова¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²ЗАО «ПФК Обновление»
630071, Россия, г. Новосибирск, ул. Станционная 80, a.drannikov@pfk-obnovlenie.ru

Лекарственный препарат Аллохол (далее ЛП Аллохол) – комбинированный желчегонный препарат, обладающий холикинетическим и холеретическим действиями [1]. В отличие от многих препаратов этой терапевтической группы, полностью состоящих из синтетических веществ, ЛП Аллохол содержит исключительно природные компоненты благодаря чему его прием не вызывает побочных реакций [2].

В настоящее время лекарственный препарат выпускается в форме таблеток, покрытых оболочкой [3]. Покрытие таблеток оболочкой позволяет маскировать органолептические свойства лекарственного препарата, обусловленные наличием желчи и чеснока в его составе [4].

В большинстве случаев покрытие таблеток ЛП Аллохол представляет собой сахарную оболочку [3]. Однако данный вид покрытия облада-

ет рядом недостатков[5]:

1. Повышенной способностью к микробной контаминации
2. Длительность нанесения покрытия (до 12 ч.);
3. Нестабильность технологического процесса нанесения;
4. Ограничивает применение Аллохола людям, имеющим ограничение в потреблении сахара, что сужает круг потенциальных потребителей лекарственного препарата.

В связи с этим целью работы являлось проведение фармацевтической разработки получения ЛП Аллохол, таблетки, покрытые пленочной оболочкой.

Поскольку основной функцией полимерного покрытия таблеток ЛП Аллохол является маски-

Таблица 1. Состав VIVACOAT PM-2P-169

№	Функция компонента	Наименование компонента	Содержание в составе пленочной композиции, %	Состав на 1 таблетку, мг
1	Пленкообразователь	Гидроксипропилметил-целлюлоза	50,000	10,500
2	Краситель	Титана диоксид	26,381	5,540
3	Антисклеивающий агент	Тальк	10,000	2,100
4	Пластификатор	Полиэтиленгликоль 3350	5,000	1,050
5	Протектор	Гидроксипропилцеллюлоза	5,000	1,050
6	Красители	Солнечный закат желтый	0,119	0,025
7		Хинолиновый желтый	2,048	0,430
8		Железа оксид желтый	1,452	0,305
Итого			100,000	21,000

ровка неприятного вкуса и запаха ядра таблетки, было выбрано покрытие на основе производного целлюлозы – гидроксипропилметилцеллюлозы. Данное производное удобно и экономично в использовании, образует пленку, обладающую быстрой растворимостью в водных средах, которая способна маскировать вкус и улучшать внешний вид таблетки [4].

Необходимый функциональный состав пленочного покрытия присутствует на фармацевтическом рынке России в готовой порошкообразной форме под торговым наименованием – VIVACOAT PM-2P-169, производимого компанией JRS Pharma GmbH & со.Кг, Германия (табл. 1):

Покрытие в виде готовой водной суспензии наносилось на таблетки-ядра ЛП Аллохол, по-

лученные методом прессования с предварительным гранулированием.

Таблетки, покрытые оболочкой, были подвержены стресс-испытаниям, в результате которых были даны рекомендации по выбору первичной упаковки ЛП.

Испытания стабильности позволили установить срок годности и условия хранения ЛП: 4 года в сухом месте при 25 °С.

Таким образом, была проведена фармацевтическая разработка получения ЛП Аллохол, таблетки, покрытые пленочной оболочкой, что позволило автоматизировать процесс нанесения покрытия на таблетки-ядра ЛП Аллохол, сократить время технологической стадии на 10 ч., снизить риск микробной контаминации полученного ЛП.

Список литературы

1. Бабак О.Я. // *Рациональная фармакотерапия*, 2014.– №1.– С.53–54.
2. Циммерман Я.С., Межебовский А.М. // *Врачебное дело*, 1976.– №5.– С.77–82.
3. *Государственный реестр лекарственных средств*
4. Алеева Г.Н., Журавлева М.В., Хафизьянова Р.Х. // *Химико-фармацевтический журнал*, 2009.– Т.43.– №4.– С.51–56.
5. Полунина Т.Е. // *Эффективная фармакотерапия*, 2011.– Т.5.– С.3–10.

СОРБЦИЯ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ КОМПОЗИТНЫМ НАНОБИОСОРБЕНТОМ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОД

Е.Е. Дремина

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

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

Загрязнения тяжелыми металлами становятся одной из самых серьезных экологических проблем в современном мире. Это является самой проблемной угрозой для населения в плотных странах, особенно для Китая и Индии [1].

Присутствие тяжелых металлов даже в низкой концентрации в различных водных ресурсах могут быть вредны для здоровья человека. Обезвреживание тяжелых металлов очень важно из-за их стойкости в окружающей среде. Для того чтобы провести детоксикацию тяжелых металлов используются различные методы, такие как окисление, фотокатализ химические коагулянты, электрохимическую, биологическую очистки, ионообменные смолы, обратный осмос и адсорбцию [2].

При биосорбции биоматериалы способны связываться с тяжелыми металлами из даже самых разбавленных водных растворов, когда концентрация металла в диапазоне от менее 1 до приблизительно 20 мг/л [3]. Биосорбция является технически осуществимой и экономически привлекательной альтернативой другим методам.

Целью работы является создание композитного биосорбента, который позволит эффективно проводить очистку сточных вод предприятий

от примесей тяжелых металлов и радионуклидов.

При исследовании был создан композитный нанобиосорбент, состоящий из мицелия плесневого гриба *Aspergillus niger* и наночастиц оксида алюминия Al_2O_3 и оксида кадмия CdO . Для подтверждения осаждения наночастиц на мицелий использовали сканирующий электронный микроскоп. Для определения степени сорбции был поставлен эксперимент с использованием сорбента в динамическом и статическом состояниях в течение 24 часов.

Полученные со сканирующей микроскопии снимки показывают, что нанопорошки изначально занимают не всю поверхность стенок мицелия, видны участки свободные от них. Изучая степень сорбции (табл. 1) обнаружено, что сорбент проявляет свою активность уже в первые полчаса взаимодействия с загрязненной водой и спустя сутки этот показатель незначительно увеличивается. Лучший эффект сорбции заметен при использовании сорбента на основе мицелия плесневого гриба *A. niger* и наночастиц оксида алюминия Al_2O_3 . Низкий показатель степени сорбции у *A. niger* и наночастиц оксида кадмия CdO спустя сутки говорит о том, что начался процесс десорбции.

Таблица 1. Степень сорбции уранил-ионов в зависимости от времени

	Время сорбции	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	Средняя концентрация уранил-ионов, мкг/л	Степень сорбции, S, %
промышленная вода		4368	4484	4546	4628	4663	4537,8	
<i>A. niger</i> + CdO , статика	30 минут	1881	1895	1889,5	1903	1907,5	1895,2	58,2
	24 часа	1593,5	1570,5	1567,5	1554,5	1554,5	1568,1	65,4
<i>A. niger</i> + CdO , динамика	30 минут	1992	1990	1986	1985	1989	1988,4	56,2
	24 часа	4325	4950	4250	4245	4035	4361,2	3,9
<i>A. niger</i> + Al_2O_3 , статика	30 минут	2220,5	2218	2247	2261	2277,5	2244,8	50,5
	24 часа	1026	1020	1016,5	1016,5	1018,5	1019,5	77,5
<i>A. niger</i> + Al_2O_3 , динамика	30 минут	1914	1916	1920	1916	1916	1916,4	57,8
	24 часа	1442,5	1457,5	1458,5	1454	1454	1453,3	68

Таким образом, полученные композитные биосорбенты являются эффективными для очистки загрязненных вод. Не полное покрытие мицелия наночастицами обуславливает смешан-

ный механизм сорбции: ионный обмен и физическая сорбция, что усиливает действие сорбента.

Список литературы

1. M. Fujita, Y. Ide, D. Sato // *Chemosphere*, 2014.– Vol.95.– P.628–634.
2. F. Fu, Q. Wang // *Journal of Environmental Management*, 2011.– Vol.92.– №3.– P.407–418.
3. CL. Brierley // *Geomicrobiol.*, 1993.– Vol.8.– P.201–213.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.А. Зеленцова^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.М. Белоглазов¹

¹Балтийский Федеральный университет им. И. Канта
Россия, г. Калининград

²ГБУ ПОО КО «Колледж мехатроники и пищевой индустрии»
Россия, Калининградская область, г. Светлый, abepoinka@bk.ru, bsmbeloglazov@mail.ru,

В данном сообщении представлены результаты экспериментального исследования органических соединений (ОС) в качестве ингибиторов коррозии (Ин) и наводороживания мягкой стали с одновременной оценкой их бактерицидного действия на сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) [1]. Сделан анализ влияния изменения концентрации Ин на ингибирование указанных процессов.

Известно, что в присутствии бактерий и продуктов жизнедеятельности различных микроорганизмов (МО) среда становится коррозионно – активной. Бактериальные повреждения металлов и промышленных материалов составляют значительную часть в общем объеме биоповреждений [2–4]. Огромные количества металлических стальных конструкций находятся сейчас в контакте с почвой, морской водой и атмосферой [5].

В качестве металлического материала использовали образцы мягкой стали Ст3, площадью поверхности 20 см². Средой для коррозионных испытаний в условиях лаборатории служила водно-солевая среда Постгейт «Б», инокулированная культурой СРБ вида *Desulfovibrio desulfuricans* [6, 7]. Представляло интерес оценить коррозионную активность СРБ в условиях воздействия на агрессивную среду исследуемых Ин.

В качестве Ин использовали анионные ком-

плексы, синтезированные на основе оптически активных аминокислот. Исследовали действие Ин в концентрациях – 1 ммоль/л, 2 ммоль/л, 5 ммоль/л и 10 ммоль/л. Синтез исследуемых в качестве Ин соединений проводился автором статьи.

Установлено, что все исследованные в работе ОС при СРБ – инициированной коррозии проявили эффективное ингибирующее бактерицидное действие на СРБ, максимально уменьшая численность МО в 2,6 раз и снижая концентрацию биогенного сероводорода минимально в 1,5 раза, максимально в 3,5 раза. Численность СРБ и концентрация биогенного сероводорода уменьшаются с увеличением концентрации ОС.

В ходе эксперимента получили данные, свидетельствующие о снижении скорости коррозии, минимально уменьшая ее значение в 3,97 раз и уменьшении водородосодержания образцов, минимально в 1,4 раза при сравнении с контрольным экспериментом. При переходе от одной концентрации к другой наблюдается повышение антикоррозионного действия стали со стороны всех испытуемых ОС. Влияние увеличения концентрации ОС не носит прогрессирующий характер применительно к ингибированию наводороживания стали.

Наблюдение при минимальных концентрациях Ин увеличения биоцидного эффекта и уменьшения скорости коррозии позволяет ис-

пользование ОС в минимальных количествах.

Проведенное исследование подтвердило также, что наличие у молекулы Ин активных

центров: полярных групп, гетероатомов, наличие насыщенных и ароматических связей повышает эффективность Ин.

Список литературы

1. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию.– М.: КДУ, 2001.– 142с.
2. Фрёлунд Б., Шмидт Х. Бактериальная коррозия тепловых сетей // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*, 2009.– №3.– С.40–42.
3. Покровская Е.Н. Биокоррозия, сохранение памятников истории и архитектуры: монография / Е.Н. Покровская, Ю.Л. Ковальчук; Мин-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т».– М.: МГСУ, 2013.– 212с.
4. Липович Р.Н., Гоник А.А., Низамов К.Р. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения. Серия «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности».– М.: ВНИИОЭНГ, 1977.– 123с.
5. Белоглазов Г.С. Квантово – химический анализ действия ингибиторов коррозии металлов. Saarbrücken.: Lambert Academic Publishers, 2013.– 168с.
6. Петрова О.Е., Давыдова М.Н., Тарасова Н.Б., Мухитова Ф.К. Сульфатредуцирующие бактерии в биологической переработке промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу // *Вестник Моск. ун-та. Серия. 2.- Химия*, 2003.– Т.44.– №1.– С.43–45.
7. Вигдорович В.И. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов.– М.: Картэк, 2012.– 244с.

МИКРОБИОТА ЖЕЛЧНЫХ ПРОТОКОВ ПРИ ИНВАЗИИ *Opisthorchis felineus*

П.Г. Иванова, В.А. Петров, И.В. Салтыкова

Научный руководитель – к.м.н., научный сотрудник И.В. Салтыкова

Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

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

Интересным на сегодняшний день является создание подходов к диагностике заболеваний на основании изучения микробиома. Гельминты могут оказывать существенный вклад в изменение качественного и количественного состава микробиотического сообщества органа мишени. Известно, что *O. felineus* модифицирует микробиотический состав желчи [1]. На данный момент описторхоз является серьезным заболеванием не только на территории Обь-Иртышского бассейна (*O. felineus*), но также в странах Юго-Восточной Азии (*O. viverrini*). Особенностью *O. felineus* является способность полимеризовать гем в гемозоин, в структуре которого содержится железо. Хорошо известно, что паразиты, питающиеся кровью, вырабатывают гемозоин в кровяное русло хозяина, однако, при инвазии *O. felineus* данный пигмент аккумулируется в желчных протоках печени. Гемозоин при накоплении в желчных протоках приводит к

образованию эктазий желчных протоков, заполненных пигментом [2]. Следовательно, можно выявить микроорганизмы, связанные с потреблением железа, входящего в состав гемозоина.

Цель данного исследования – изучение микробиотического сообщества желчных протоков при экспериментальном описторхозе.

Для проведения исследования было сформировано две группы животных: 7 золотистых хомяков мужского пола, линии SPF, инвазированных *O. felineus* и 5 интактных золотистых хомяков мужского пола, линии SPF. Для эксперимента у инвазированных описторхозом животных были забраны ткани желчных протоков, которые содержат гемозоин и ткани желчных протоков, которые не имеют гемозоина. У здоровых животных тоже были забраны фрагменты желчных протоков. Также для эксперимента были забраны 5 образцов зрелых форм *O. felineus*. Бактериальная ДНК была выделена

стандартным методом фенол-хлороформной экстракции. Для исследования микробиоты проводилось высокопроизводительное секвенирование участка V3–V4 гена 16S рПНК. В результате получена совокупность сиквенсов, которую анализировали с использованием биоинформационных подходов.

При оценке альфа-разнообразия на основании индекса Chao1 выявлено, что альфа-разнообразие микробиотического сообщества выше у образцов инвазированных животных при сравнении с образцами от интактных животных. Отличия по альфа-разнообразию между микробиотами образцов желчных протоков с гемозоином и без него отсутствуют. При оценке бета-разнообразия микробиотического сообщества желчных протоков методом анализа главных координат установлено, что между микробиотами интактных и инвазированных протоков различий не обнаружено. Также в образцах зрелых форм *O. felinus* была определена

таксономическая представленность. На уровне родов выше представленность операционных таксономических единиц (ОТЕ) наблюдали для *Sphingomonas*, *Prevotella* и *Mythylobacterium*. При этом минимальная представленность операционных таксономических единиц *Flexispira*, *Lysinibacillus* и *Sphingopyxis*. При сравнительном анализе представленности на зрелой форме *O. felinus* и микробиома желчи при описторхозе можно выделить ОТЕ родов, которые присутствовали в обоих микробиомах: *Sphingomonas*, *Mythylobacterium*, *Sphingobium*, *Coprococcus*, *Ruminococcus*, *Acinetobacter*, *Bacteroides*, *Roseburia*, *Lactobacillus*, *Oscillospira*, *Blautia*, *Corynebacterium* и *Dorea*.

Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод о том, что имеется зависимость между модификацией микробиотического сообщества и инвазией желчных протоков, однако это не связано с наличием гемозоина, вырабатываемого *O. felinus*.

Список литературы

1. Irina V. Saltykova et al. Biliary Microbiota, Gallstone Disease and Infection with *Opisthorchis felinus* // *LOS Neglected Tropical Diseases*, 2016.– №7.
2. Alexandra G. Pershina et al. Hemozoin “knobs” in *Opisthorchis felinus* infected liver // *Parasites & Vectors*, 2015.– 8:459.

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО БИОСОРБЕНТА

А.М. Карамендинова

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

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

Актуальность: Одной из острых экологических проблем, стоящих перед человечеством, является очистка промышленных сточных вод. Одним из примечательных свойств *Aspergillus niger* в сочетании с различными нанопорошками является хорошая сорбционная активность различных веществ и тяжелых металлов [1]. Наночастицы некоторых металлов проявляют хорошую бактерицидную активность. Сорбционная и, возможно, бактерицидная активность композитного биосорбента представляет особый интерес.

Цель: определить влияние сухого комплекса наночастиц никеля и плесневого гриба *Aspergillus niger* на рост и размножение штаммов золотистого стафилококка, кишечной па-

лочки и бацилл в водной среде.

Экспериментальная часть работы заключалась в следующем. Получали гибридный сорбент, состоящий из наночастиц оксида никеля и мицелия плесневого гриба *Aspergillus niger* [2]. В качестве объектов использовали суточные культуры *Staphylococcus aureus*, штамм 209, *Escherichia coli*, штамм О-111, *Bacillus pseudoanthracis*, spp. К суспензии бактерий в изотоническом растворе, содержащей 5000 микробных тел в 1 мл, добавляли 0,5 г лиофильно высушенного биосорбента, инкубировали при комнатной температуре в течение 30 минут. Количество жизнеспособных микроорганизмов после культивирования с композитным биосорбентом определяли по методу Коха [3].

Полученные результаты показали высокую антибактериальную активность комплекса наночастиц никеля и плесневого гриба. По сравнению с контрольными значениями, количество жизнеспособных стафилококков уменьшилось на 92%; кишечной палочки – на 96%.

В отношении *Bacillus pseudoanthracis, spp.*, сорбционная способность композитного биосорбента оказалась ниже, количество выросших микроорганизмов уменьшилось на 22%. Воз-

можно это связано со способностью микроорганизма образовывать споры.

Исходя из полученных результатов, можно судить о высокой антибактериальной активности комплекса наночастиц никеля и плесневого гриба *Aspergillus niger* в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Меньшую активность биосорбент проявлял в отношении спорообразующих микроорганизмов.

Список литературы

1. J.L. Zhou // *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999.– Vol.51.– P.686–693.
2. Мамонова И.А., Бабушкина И.В. // *Инфекция и иммунитет*, 2012.– Т.2.– №1–2.– С.225.
3. Непрусова А.И., Котова И.Б. *Практикум по микробиологии.*– Москва: Академия, 2009.– С.105–107.

СОЗДАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

В.В. Лисина, К.С. Станкевич, С.И. Горенинский, Р.О. Гуляев

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, v.v.lisina91@gmail.com

Введение

Одним из стратегически важных направлений современной тканевой инженерии является разработка биodeградируемых и биосовместимых полимерных материалов с заданной архитектурой – матриц или скаффолдов [1]. Полимолочная кислота (ПМК) – биоразлагаемый полимер, широко использующийся в медицине, в том числе в тканевой инженерии, косметологии, для контролируемой доставки лекарственных средств и т.д. Однако, у изделий на основе ПМК есть ряд недостатков, таких как гидрофобность поверхности и недостаток реакционно-способных групп [2].

Целью данной работы является создание композитных скаффолдов на основе полимолочной и полиакриловой кислот (ПАК) и исследование их физико-химических свойств.

Материалы и методы

Формование трехмерных биodeградируемых скаффолдов проводили на установке для электроспиннинга Nanon-01 (MECC CO., Япония) на цилиндрическом коллекторе из 8% прядильного раствора ПМК (PURASORB® PL 18,

CorbionPuras, Нидерланды) в хлороформе.

Модельные скаффолды размером 1×3 см помещали на 10 мин. в смесь толуол/этанол=3/7 (об.) для образования активного слоя, способного поглощать вещества из их растворов. После этого скаффолд быстро переносили в 0,1% раствор ПАК (M_v=1250000 г/моль, Sigma-Aldrich, США) в воде и выдерживали в течение 3 ч.

Ковалентное нанесение флуоресцентного 2-фенил-1,3-бензоксазол-5 амина, желатина, бычьего сывороточного альбумина (БСА) (Panreac, Испания, M=68000 г/моль) и цитокина TGFβ₁ на поверхность композитного материала проводили согласно методу, описанному в [3].

Морфологию волокон трехмерных биodeградируемых скаффолдов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Quanta DualBeam (FEI Corporation, США). Физико-химические свойства модифицированных скаффолдов исследовали методом ИК НПВО Nicolet 6700 (ThermoScientific, США) и флуориметрии. Наличие белка на поверхности материалов качественно подтверждали с помощью окраски Coomassie Brilliant Blue G-250 (BIO-RAD, США).

Результаты и обсуждение

Согласно СЭМ морфология скаффолдов на основе ПМК после нанесения ПАК не изменяется. На спектрах флуоресценции скаффолдов, ковалентно модифицированных флуоресцентным 2-фенил-1,3-бензоксазол-5 амином, наблюдается полоса флуоресценции, характерная для ацилированных формы амина на 477 нм [3]. При помещении скаффолдов ПМК-ПАК, модифицированных белками, в раствор красителя Coomassie Brilliant Blue G-250 наблюдали характерное синее окрашивание. На ИК спектрах скаффолдов, модифицированных белками, присутствуют полосы поглощения, соответствующие группам $-\text{NH}_2$ (3320 см^{-1}) и $-\text{CO}_2^-$ (1650 см^{-1}). Таким образом, композитные скаффолды ПМК-ПАК могут быть легко модифицированы соединениями, содержащими аминогруппу. Для

придания скаффолдам ПМК-ПАК иммуномодулирующих свойств, на поверхность материалов наносили цитокин $\text{TGF}\beta_1$. Присутствие цитокина на поверхности скаффолдов в активной форме подтверждали с помощью иммуно-ферментного анализа.

Выводы

Получены композитные скаффолды на основе полимолочной и полиакриловой кислот. Показано, что модифицирование не влияет на морфологию волокон скаффолда на основе ПМК. Данные материалы могут быть модифицированы аминами/белками, в том числе цитокином $\text{TGF}\beta_1$. Применение таких скаффолдов может ускорять регенеративные процессы в тканях за счет влияния на фенотипическую поляризацию макрофагов.

Список литературы

1. Кузнецова Д.С., Тимашев П.С., Багратишвили В.Н., Загайнова В.Н. // *Современные технологии в медицине*, 2014.– 6.– 4.– 201–212.
2. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // *Progress in Polymer Science*, 2010.– 35.– 3.– 338–356.
3. Stankevich K.S., Danilenko N.V., Gadirov R.M., Goreninskii S.I., Tverdokhlebov S.I., Filimonov V.D. // *Material Science Engineering C.*, 2017.– 71.– 862–869.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЙОДА НА ОКСИГЕНАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИЙ *Pseudomonas fluorescens* И *Acinetobacters guillouiae*

А.Н. Никифорова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alena_nikolaevna19@mail.ru

В аналитической химии и органическом синтезе йод и его соединения широко используются в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций [1]. Однако, применение йода и его соединений в роли катализатора в биотехнологическом процессе только начинают исследовать [2].

Целью нашей работы являлось исследование влияния йода на оксигеназную активность углеводородокисляющих бактерий *Pseudomonas fluorescens* и *Acinetobacters guillouiae*. Данные бактерии являются нефтеструкторами и обладают высокой оксигеназной активностью. Для исследования использовали йод в различных формах: кристаллический йод и йодсодержащее органическое соединение (йодбензолсульфо-

кислота). Кристаллический йод предварительно растворяли в бутаноле-1 и готовили 6% раствор. Также готовили 6% водный раствор йодбензолсульфокислоты. Исследования проводили на минеральной питательной среде Адкинса, с бутанолом-1 в количестве 1% (об.) и соединениями йода в количестве 0,1–1% (об.). В реакционную смесь вносили 1% (об.) суспензии углеводородокисляющих бактерий в концентрации 10^8 . Параллельно готовились контрольные образцы: без суспензии бактерий и без соединений йода. Отбор проб на микробиологический и газохроматографический анализ производили через 30, 60, 120 мин. при температуре 27 °С. Микробиологический анализ проводили по методу Коха. Определение остаточных метаболитов в реакционной

смеси в ходе микробиологического синтеза производили с помощью газохроматографического метода согласно методикам ГОСТ Р 52714-2007 и ГОСТ Р 54282-2010.

В ходе исследований установлено, что природа соединений йода по-разному влияет на жизнеспособность бактерий и скорость окисления

субстрата. Соединения йода увеличивают оксигеназную активность бактерий *Acinetobacters guillouiae* в 6,3 раза, а для бактерий *Pseudomonas fluorescens* оксигеназная активность увеличилась в 3,5 раза. Оптимальная концентрация соединений йода для обеих культур составляет 0,5% (об.)

Список литературы

1. Меркушев Е.Б. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе / Е.Б. Меркушев, М.С. Шварцберг // Изд. Томского государственного педагогического института. Томск, 1978.
2. Nicolaou K.C., Zhong Y.-L., Baran P.S. A new method for the one-step synthesis of α,β -unsaturated carbonyl systems from saturated alcohols and carbonyl compounds // *Journal of the american chemical society*, 2000. – Vol.122.

ПОИСК ОПТИМАЛЬНОЙ МАЛОПОЛЯРНОЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИНЪЕКЦИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ ФОРМ ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ – СУСПЕНЗИЙ

С.В. Перунова, С.Б. Германов

ООО «Агроветзащита Сергиев Посад»

141300, Россия, Московская обл., Сергиев Посад, ул. Центральная 1

В последнее время оптимальное применение лекарств в ветеринарной практике стало важным фактором, определяющим продуктивность в животноводстве и птицеводстве. Например, при лечении инфекционных заболеваний у крупного рогатого скота при оральном методе введения очень трудно обеспечить нужный уровень дозы биологически активного вещества, а это в свою очередь это резко снижает предсказуемость и эффективность терапии, т.к. может привести к гибели животного.

Таким образом, в ветеринарии продуктивного животноводства наиболее актуальны инъекционные формы введения лекарственных препаратов с модифицированным – пролонгированным высвобождением. Наиболее распространенным способом пролонгации является создание масляных суспензий с высокой концентрацией действующего вещества [1–7].

Нашей задачей была разработка пролонгированного препарата на основе антибиотика цефалоспоринового ряда 3-го поколения цефтриаксона, который отличается замедленным метаболизмом и сам обеспечивает пролонгированный эффект. Масляные суспензии данного антибиотика способны удлинить фармакологический эффект, снизить риски при использова-

нии лекарственного препарата и повысить его стабильность при хранении.

В ходе исследований было показано, что после введения таких пролонгированных препаратов терапевтический уровень действующего вещества в крови животного способен сохраняться продолжительное время (в течение 48 часов и более). Масляные основы для инъекционных суспензий должны удовлетворять ряду условий:

1) Обладать умеренной вязкостью с определенными реологическими свойствами. Использование очень вязких масел затрудняет введение препаратов, в то время как использование очень низковязких масляных основ опасно из-за риска эмболии;

2) Температура застывания масел должна быть существенно ниже 20 °С для возможности использования их в полевых условиях без дополнительной подготовки;

3) Масляная основа должна быть устойчива к окислению, полимеризации, не изменять свои физико-химические свойства при хранении;

4) Масляные основы не должны содержать примеси белковых компонентов и других аллергенов, а также токсических веществ опасных для здоровья животных.

Указанным условиям удовлетворяют далеко

не все доступные природные масла, что делает целесообразным использование синтетических аналогов природных соединений.

Таким образом, целью данной работы явля-

лось создание опытного образца инъекционного препарата пролонгированного действия на масляной основе – «Цефтридок» и последующего изучения его биологических свойств.

Список литературы

1. Сусоева А.А., Гаврикова А.В. Особенности высвобождения кетопрофена *in vitro* из комбинированных инъекционных ветеринарных суспензионных препаратов // *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2014. – №3. – С.154–157.
2. Патент US 6875447, заявл. 21.05.2003, опубл. 05.04.2005 *Parenteral dosage forms comprising a suspension of tramadol salt and diclofenac salt*.
3. Померанцев Д.В., Оборин А.Е., Гавриков А.В., Лиэпа В.Л. Исследование фармакокинетики препарата «Цефтимаг» у поросят и телят // *Ветеринария*, 2012. – №10. – С.15–18.
4. Патент РФ 2180559, заявл. 18.04.2001, опубл. 20.03.2002. *Препарат для лечения мастита у животных*.
5. Патент US 6004945, заявл. 02.06.1995, опубл. 21.12.1999. *Use of adenosine compounds to relieve pain*.
6. Патент DE 10059020, заявл. 28.11.2000, опубл. 29.05.2002. *Parenteral applizierbare Darreichungsformen*.
7. Nippe S., General S. Парентеральные масляные микрокристаллические суспензии дроспиренона. Оценка физико-химической стабильности и влияния стабилизирующих средств // *Int. J. Pharm*, 2011. – 416. – №1. – С.181–188.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СКАФФОЛДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА: ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ В ПРЯДИЛЬНЫЙ РАСТВОР ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.А. Ракина

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aar37@tpu.ru

Адресная доставка лекарств и их контролируемое высвобождение из всевозможных носителей представляют большой интерес в современной химии и материаловедении. В частности, в силу химической инертности, пластичности, разнообразия составов и форм конечного продукта, полимерные носители стали весьма популярны. Один из методов синтеза таких носителей заключается в вытягивании из полимерного раствора тончайшей нити под воздействием высокого напряжения. В результате получается листовая материал, образованный единой непрерывной тонкой нитью и представляющий собой высокопористую систему. Такие высокопористые материалы не отторгаются организмом, служат основой для наращивания новой биологической ткани, что делает их оптимальными для нужд тканевой инженерии, хирургии, имплантологии и др. областях. Отно-

сительно новой сферой применения подобных изделий является их использование в качестве носителей лекарств (антибиотиков, противовоспалительных компонентов, противораковых препаратов). Одновременно с деградацией материала и резорбцией компонентов происходит постепенное пролонгированное высвобождение лекарственного препарата, что обеспечивает необходимый терапевтический эффект. Важнейшими характеристиками подобных материалов являются не только морфологические (средний диаметр волокон, пористость), но и физические свойства, определяющие ограничения их эксплуатации в теле человека или животного. К физическим свойствам, относят, в частности смачиваемость материалов водой и упругие характеристики (модуль Юнга, относительное удлинение на момент разрыва). Гидрофильные материалы с достаточной упругостью оптимальны

для вышеописанных целей.

В данной работе для создания полимерных биodeградируемых скаффолдов использовались биodeградируемые полимеры – поликапролактон (ПКЛ) ($M \sim 70\text{--}90$ кДа, Sigma-Aldrich, Германия) и полимолочная кислота (ПЛА) ($M \sim 38$ кДа, Corbion Purac, Нидерланды). В качестве модельных лекарств использовали парацетамол (Shandong Xinhia Pharmaceutical, Китай) и хлорамфеникол (Фармстандарт, Россия).

Гранулы полимера смешивали в стеклянной таре с навеской порошка в соотношении 0, 2, 8, 16 масс. % парацетамола по отношению к массе сухого поликапролактона и 0,50 масс. % хлорамфеникола по отношению к массе сухой полимолочной кислоты. В качестве растворителя для электроспиннинга использовался гексафторизопропанол. Таким образом, были получены 6 типов полимерных растворов.

Полимерные растворы подвергали электроспиннингу на установке NANON-01 (MECC CO., Япония). Формующее напряжение – 20 кВ, скорость подачи раствора 5 мл/ч для системы ПКЛ-парацетамол и 3 мл/ч для системы ПЛА-хлорамфеникол. Полученные материалы выдерживали в вакуумной камере ($p = 3 \cdot 10^{-5}$ Па) в течение 24 часов для удаления остаточных растворителей. Полученные материалы представляли собой однородные листовые тела со средней толщиной 100–150 мкм.

Исследование смачиваемости материалов проводите на установке EasyDrop (Kruss, Германия) методом сидячей капли. Объем капли – 3 мкл, время жизни капли – 1 мин. Исследования показали, что скаффолды, в составе которых отсутствовал лекарственный препарат гидрофобны. Введение обоих лекарственных препаратов не повышает гидрофильность материалов, за исключением соотношения 8 масс. % парацетамол-ПКЛ ($\theta = 36,07 \pm 7,71^\circ$, $IFT(s) = 59,51 \pm 6,49$). Такое скачкообразное изменение может быть связано с особенностями кристаллизации полимера. Для подтверждения гипотезы требуются дополнительные исследования (ДСК, РСА).

Изучение поведения образцов в условиях вынужденной деформации проводили на установке (Instron 3343, Великобритания). Результаты анализов показали, что введение парацетамола в прядильный раствор ПКЛ увеличивает модуль Юнга получаемых материалов, однако мало влияет на относительное удлинение в пределах статистической погрешности.

Это исследование было профинансировано Российским Научным Фондом (проект № 16-13-10239) и проведено в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Авторы благодарят Центр коллективного пользования ТГУ, а также лично А.Н. Немойкину за предоставленное оборудование.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ 2,6-ДИМЕТОКСИГИДРОКСИБЕНЗОЛА МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕРИИ

А.П. Самочернова¹, А.П. Чернова¹, В.К. Шорманов², М.С. Ишутина²
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Курский государственный медицинский университет
Россия, г. Курск, asamocernova@gmail.com

В настоящее время эфирные масла широко применяются в медицине, косметологии, ароматерапии, пищевой промышленности и др. областях [1]. В состав эфирных масел входят более 10 органических классов соединений. Согласно литературным данным [2], обнаруженные классы веществ обладают противовоспалительной, антибиотической, жаропонижающей и противоопухолевой активностью. Среди фенольных соединений преобладают сирингол и ацетосирингол. Известно, что эти соединения обладают

противовозвненной, фунгицидной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью [3]. Однако при больших концентрациях гидроксисбензол и его метильные производные обладают значительной токсичностью по отношению к теплокровным животным и человеку. Летальная доза (LD_{50} , в мг/кг): 550 (крысы, орально); 2500 (мыши, орально) [4]. Токсикологическое действие метильных производных гидроксисбензола во многом сходны с действием гидроксисбензола. Данные по обнаружению сирингола или 2,6-ди-

метоксигидроксibenзола (далее 2,6-ДМОГОБ) в биоматериале в литературе практически отсутствуют, в связи с чем, остается актуальным вопрос идентификации данного соединения в биологических образцах. Для обнаружения 2,6-ДМОГОБ в биологическом материале возможно применение спектральных (фотометрических) методов. Таким образом, целью исследования являлось установление оптических характеристик 2,6-ДМОГОБ в различных растворителях в УФ-области спектра.

В качестве объекта исследования был выбран 2,6-ДМОГОБ с содержанием основного вещества не менее 99%. Образец исследуемого образца представлял собой твердое вещество в виде моноклинных кристаллов от желтого до оранжевого цвета, со специфическим запахом. Исследования поглощения электромагнитного излучения проводили на модельных растворах с содержанием 0,001% (мас.), 0,002% (мас.), 0,004% (мас.) исследуемого вещества. В работе использовали растворители различной природы и полярности: вода, этанол 95%, 0,1н. NaOH, 0,1н. HCl, ацетонитрил, хлороформ. Оптическую плотность исследуемых растворов

измеряли на УФ-вид. спектрофотометре Cary60 (Agilent, США) в кюветах с толщиной рабочего слоя 10 мм в диапазоне длин волн $\lambda=(190-400)$ нм.

Установлено, что в электронных спектрах анализируемого вещества наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области 246–283 нм с наиболее стабильной интенсивностью поглощения в среде 0,1н. NaOH (в области 246 нм и 283 нм) и в среде 95% этанола (в области 269 нм).

Таким образом, по результатам исследований, в качестве растворяющих сред для идентификации 2,6-ДМОГОБ методом электронной спектрофотометрии следует использовать этанол и 0,1н. NaOH. Данные растворители обеспечивают возможность выявления основных полос поглощения исследуемого вещества в широком интервале длин волн и достижения наибольшей чувствительности и стабильности результатов. Полученные данные могут быть использованы для идентификации рассматриваемого вещества, извлеченного из биологического материала в практике химико-токсикологического анализа.

Список литературы

1. Вольфганг С., Вайгершторфер У. В царстве запахов. Эфирные масла и их действие / Пер. с нем. – Изд-во.: НАВЕУС, 2005. – 144с.
2. Племенков В.В. Введение в химию природных соединений. – Изд-во.: Казань, 2001. – 376с.
3. 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.
4. The Good Scents Company Information System: [Электронный ресурс] URL: <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1017771.html> (Дата обращения: 18.02.2017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТКАНЕИНЖЕНЕРНЫХ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ПЕРВИЧНЫЕ МАКРОФАГИ ЧЕЛОВЕКА

К.С. Станкевич, В.Л. Кудрявцева

Научные руководители – д.б.н., профессор Ю.Г. Кжышковска;
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, kss3@tpu.ru

Введение

Ключевым элементом регенеративной медицины является тканеинженерный скаффолд [1]. Отсутствие провоспалительного и аллергического ответа иммунной системы человека явля-

ется основным условием успешной интеграции скаффолда в организме. Ключевыми клетками, отвечающими за формирование иммунного ответа, являются макрофаги [2]. Цель данной работы – исследование влияния тканеинженерных

скаффолдов на основе полимолочной кислоты с иммобилизованной на поверхности гиалуруновой кислотой на первичные макрофаги человека.

Материалы и методы

Первичные человеческие макрофаги были выделены из лейкоцитарной массы индивидуальных здоровых доноров (выборка из 8 человек) согласно методике, описанной в [3]. Выделенные моноциты стимулировали цитокинами IFN γ (100 нг/мл) и IL4 (10 нг/мл) и кокультивировали с исследуемыми скаффолдами в течение 6 дней при температуре 37°C. Жизнеспособность клеток исследовали по окончании кокультивирования с использованием Alamar blue (Sigma, США). Концентрацию цитокинов TNF α , IL6, IL8, IL1 β , IL10, IL1 α , CCL18, TGF β и матриксных металлопротеиназ MMP7 и MMP9 определяли методом ИФА (R&D Systems, США) согласно инструкции производителя.

Результаты и обсуждение

Показатель жизнеспособности макрофагов, кокультивированных со скаффолдами, составил более 90% для всех исследуемых типов материалов, что говорит о том, что биодеградируе-

мые скаффолды не цитотоксичны. Иммобилизация гиалуруновой кислоты на поверхности скаффолдов увеличивает их биосовместимость. Наблюдаемый ответ первичных макрофагов человека на исследуемые материалы является донор-специфичным. Среди доноров можно выделить группу с выраженным провоспалительным ответом на наличие скаффолдов (повышена секреция IL6 и IL8), и группу, для которой характерен противовоспалительный ответ, либо отсутствие специфических реакций на материалы. Скаффолды, модифицированные гиалуруновой кислотой, способствуют увеличению секреции MMP9. Наиболее биосовместимым среди исследуемых материалов является скаффолд с наименьшим количеством гиалуруновой кислоты на поверхности.

Выводы

Показано, что реакции первичных макрофагов человека на исследуемые скаффолды являются донор-специфичными. Определен тип материала с наибольшей биосовместимостью. Выбранный набор параметров может быть использован в качестве тест-системы для оценки индивидуальной совместимости тканеинженерных скаффолдов с организмом пациента.

Список литературы

1. Murugan R., Ramakrishna S. *Design strategies of tissue engineering scaffolds with controlled fiber orientation // Tissue Engineering, 2007. – Vol.13. – P.1845–1866.*
2. Boersema G.S.A., Grotenhuis N., Bayon Y., Lange J.F., Bastiaansen-Jenniskens Y.M. *The Effect of Biomaterials Used for Tissue Regeneration Purposes on Polarization of Macrophages // BioResearch Open Access, 2016. – Vol.5.1. – P.6–14.*
3. Stankevich K.S., Gudima A., Filimonov V.D., Kluter H., Mamontova E.M., Tverdokhlebov S.I., Kzhyshkowska J. *Surface modification of biomaterials based on high-molecular polylactic acid and their effect on inflammatory reactions of primary human monocyte-derived macrophages: perspective for personalized therapy // Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 2015. – Vol.51. – P.117–126.*

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В МЕДИЦИНЕ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

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, Katyа.3320@mail.ru*

Введение. Некоторые растения имеют в своем арсенале множество элементов, которые необходимы человеку для правильного функционирования организма. Одним из таких элементов является литий, которому и посвящено данное исследование.

Цель настоящей работы: эффективное химико-аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов и оценка динамики накопления регламентируемых химических элементов в органах подопытных животных. В результате проведенных исследований создан алгоритм химико-аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов ритм модулирующего действия включающих 4 этапа функционирования.

На первом этапе проводились скрининговые анализы зольных остатков лекарственных растений методом дуговой эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) с использованием комплекса «Гранд», с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Из всего исследуемого ряда растений был выбран Лабазник вязолистный, как объект дальнейшего исследования, содержащий максимальное количество лития.

Второй этап аналитического сопровождения включает в себя анализ вытяжек растений,

упаренных досуха с целью последующего их введения в организм подопытных животных [1].

Третий этап предполагает предварительное озоление пробы, поступившей на анализ в виде сухого остатка с целью разложения органические растворителей, и дальнейшее переведение пробы в раствор.

Четвертый этап предполагает проведение анализа органов подопытных крыс, высушенных до постоянной массы. Исследованию подвергались: головной мозг, сердце, печень, почки и кровь. Были применены несколько способов пробоподготовок: вымораживание при низкой температуре, высушивание при высокой температуре, сухое озоление в муфельной печи с обугливанием и мокрое озоление в микроволновой печи. Выявлены недостатки и достоинства предлагаемых способов.

Полученные результаты по динамике распределения регламентируемого элемента лития представлены в таблице 1. Из таблицы видно что, с увеличением концентрации лития, вводимого в контрольные и лабораторные группы, содержание его в мозгу и соответственно в органах крыс увеличивается [2].

Вывод. В результате проведенных исследований создан алгоритм аналитического сопро-

Таблица 1. Содержание лития (мкг/г) в различных органах лабораторных крыс, подготовленные с помощью метода вымораживания: А – интактная группа, В – контрольная группа, С – лабораторная группа

№	ГР	Мозг	Печень	Почки	Сердце	Кровь	Σ
1	А	0,32±0,03	0,30±0,03	0,22±0,02	0,33±0,03	0,60±0,06	1,77
	В	0,34±0,03	0,19±0,02	0,22±0,02	0,38±0,04	0,57±0,06	1,70
	С	0,32±0,03	0,48±0,05	0,83±0,08	0,90±0,10	0,52±0,05	3,05
2	А	0,49±0,05	0,34±0,03	0,48±0,05	0,62±0,06	0,46±0,05	2,39
	В	0,39±0,04	0,20±0,02	0,75±0,08	0,47±0,05	0,52±0,05	2,33
	С	0,87±0,09	0,55±0,06	0,67±0,07	0,88±0,09	0,81±0,08	3,78
5	А	0,30±0,03	0,18±0,02	0,17±0,02	0,60±0,06	0,51±0,05	1,76
	В	0,17±0,02	0,40±0,04	0,58±0,06	0,90±0,10	0,55±0,06	2,60
	С	0,25±0,03	0,37±0,04	0,44±0,04	0,53±0,05	0,53±0,05	2,12
6	А	0,38±0,04	0,21±0,02	0,19±0,02	0,57±0,06	0,54±0,05	1,89
	В	0,33±0,03	0,19±0,02	0,25±0,03	0,60±0,06	0,69±0,07	2,06
	С	0,99±0,10	0,34±0,03	0,66±0,07	0,47±0,05	0,77±0,08	3,23

вождения создания лекарственных препаратов, заключающейся в подборе оптимальных аналитических методов и вариантов пробоподготовок. Выявлена специфическая хронобиологическая

активность полученного растительного экстракта при введении последнего напрямую в желудочно-кишечный тракт крыс.

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 десинхронизации ритма сон-бодрствование / Краснов Е.А., Яценко А.И., Замощина Т.А., Иванова Е.В. Заяв. 27.09.2013.

НЕОБХОДИМОСТЬ РАЗРАБОТКИ ФАРМАКОПЕЙНОЙ СТАТЬИ НА ГЕПАРИН НАТРИЯ

Н.В. Шкуратова, Д.А. Вишенкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

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. 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. Контроль качества лекарственных препаратов является актуальным и не вызывает сомнений. Так, халатное отношение к данной процедуре в 2008 г в Китае привело к тому, что на ранних стадиях производства в лекарственное средство был добавлен сульфатированный хондроитин сульфат, который, как и гепарин, обладает антикоагулянтными свойствами, но в 100 раз дешевле в производстве. В результате применения такого препарата, было зафиксировано более чем 100 смертельных случаев в США и сотни серьезных побочных реакций у пациентов в Европе [1]. В связи с этим целью настоящего исследования стала разработка фармакопейной статьи на субстанцию гепарина в форме тетранатриевой соли. Источником гепарина для исследований служил стандарт гепарина ≥ 180 ед/мг производства Sigma Aldrich.

Для подтверждения структуры объекта анализа использовался метод ИК-спектроскопии. Спектр пропускания гепарина записывали в бромиде калия на ИК Фурье спектрометре Agilent 660. ИК-спектроскопическое исследование ге-

парина показало, что его спектр имеет полосу поглощения 3434 см^{-1} ($3550\text{--}3200$), соответствующую валентным колебаниям связи О–Н. Внутри карбоксильной группы, к симметричным колебаниям связи С–О можно отнести полосу поглощения 1025 см^{-1} ($1075\text{--}1000$). Область $1421\text{--}1375$ ($1450\text{--}1250$) соответствует деформационным колебаниям О–Н. Полосы поглощения сульфоновых групп разрешены недостаточно отчетливо. К области 1238 см^{-1} , можно отнести асимметричные колебания $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, внутри сульфатной группы. Колебания при 1147 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям С–О–С ($1150\text{--}1095 \text{ см}^{-1}$). Полоса $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям N–H в сульфамидной группе и перекрывается валентными колебаниями О–Н. Также перекрываются валентные колебания связи С–Н в области $2975\text{--}2860 \text{ см}^{-1}$ валентными колебаниями О–Н. Область отпечатков пальцев начинается с 1000 см^{-1} , где распознать полосы поглощения очень трудно. Здесь выделяют деформационные колебания N–H при 800 см^{-1} .

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.

Исследование проводилось на спектрофотометре Cary60, с использованием кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Длины волн устанавливались в области от 200 до 800 нм с погрешностью $\pm 0,1$ нм. 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 хинониминовым катионным красителем (ТС).

Изучено поведение комплекса Нер:ТС от рН. 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 на-

блюдается 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» 4.5752.2017/БЧ от 01.01.2017.

Авторы выражают искреннюю благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Коротковой Е.И., а также доценту кафедры ФАХ ТПУ, к.х.н. Дорожке Е.В. за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов.

Список литературы

1. Электронный ресурс: <http://www.apteka.ua/article/8989>.
2. Электронный ресурс: <http://docs.cntd.ru/document/902119674>. Министерство здра-

воохранения и социального развития РФ. Письмо от 8 сентября 2008 года № 03И-578/08 «О контроле качества посторонних примесей в препаратах гепарина.

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

КОНЦЕПЦИЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ В АППАРАТАХ С ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ КОНТУРОМ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГНОСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ

Е.В. Францина, 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@evf.ru*

В настоящее время потребление природных энергоносителей смещается в сторону использования среднедистиллятных фракций в связи с ограниченностью легко извлекаемых ресурсов, что обуславливает необходимость увеличения доли гидрогенизационных процессов в структуре нефтеперерабатывающей отрасли России, позволяющих повысить глубину переработки. Поэтому актуальными сегодня являются задачи, связанные как с развитием новых процессов глубокой переработки углеводородного сырья, так и научных концепций их решения.

На основе экспериментальных и теоретических исследований процессов дегидрирования и депарафинизации (C_5-C_{27}) и результатов промышленных испытаний на предприятии ООО «КИНЕФ» установлены физико-химические закономерности превращения углеводородов на металлических катализаторах в водородсодержащей среде и предложена концепция увеличения глубины переработки среднедистиллятных фракций в аппаратах с циркуляционным контуром водорода, основанная на определении оптимальных условий функционирования каталитических систем и аппаратов, а также схем распределения углеводородных потоков между аппаратами с учетом взаимосвязи и взаимозависимости процессов, обеспечивающих максимальное использование потенциалов сырья и

катализатора. Технологические условия и схемы распределения потоков между аппаратами определяются с использованием прогностических моделей, учитывающих физико-химические и макрокинетические закономерности превращения углеводородов.

При этом разработка прогностических моделей химико-технологических процессов систем (ХТС) осуществляется в соответствии с методологией, предложенной член.-корр. РАН М.Г. Слинько и развитой в работах научной школы заслуженного деятеля науки РФ профессора А.В. Кравцова для многокомпонентных каталитических процессов следующими принципами:

1. Достоверность экспериментальных данных по сырью и катализату, а также условиям проведения каталитического процесса переработки многокомпонентного углеводородного сырья.

2. Адекватность описания термодинамических и кинетических закономерностей превращения углеводородов при агрегировании компонентов по реакционной способности при разработке схемы превращений каталитического процесса переработки многокомпонентных смесей.

3. Учет факторов нестационарности, обусловленных дезактивацией катализатора, изменением углеводородного состава сырья и усло-

вий при математическом описании процесса.

4. Учет сопряженности и взаимозависимости процессов и аппаратов при математическом описании химико-технологической системы, состоящей из связанных аппаратов, при каталитической переработке многокомпонентных углеводородных смесей.

Концепция представляет интерес для решения задач повышения эффективности процессов глубокой переработки углеводородного сырья, увеличения срока службы катализаторов при эксплуатации в условиях нестационарности и сокращения ресурсо- и энергозатрат реакционных аппаратов большой единичной мощности.

В соответствии с принципами предложенной концепции разработаны прогностические модели процессов дегидрирования и депара-

финизации углеводородов среднестиллятных фракций (C_5-C_{27}) и впервые предложена новая химико-технологическая система совместного функционирования двух установок, подобраны оптимальные режимы работы реакторных аппаратов с учетом факторов нестационарности.

Предложенная система функционирования аппаратов [1] позволяет увеличить глубину переработки среднестиллятной фракции углеводородов (C_5-C_{27}) на 6–8% и полностью использования сырья путем организации общего контура водородсодержащего газа между установками с расходом водорода 30000 до 60000 м³/час и дополнительной переработки около 600–800 тонн в год углеводородов за счет перераспределения углеводородных потоков, что обеспечивает сокращение объемов несырьевого экспорта.

Список литературы

1. Францина Е.В., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., и др.. Прогнозирование увеличения сырьевой базы процесса каталитической депарафинизации методом математическо-

го моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №3.– С.33–41.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУТЮШСКОЕ»

О.В. Анисимова

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 теплоэнергетике, 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%).

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

Выход водорастворимых и легкогидролизуемых веществ в исследованных пробах колеблется 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 значительно меньше этих пределов. Данный торф можно использовать в химической промышлен-

ности 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. Лиштвак И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск, «Наука и техника», 1975. – 320с.
2. Лиштвак 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.

ПОВЫШЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Д.А. Афанасьева

Научные руководители – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская;
к.т.н., младший научный сотрудник Е.В. Францина

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

На сегодняшний день в России наблюдается дефицит производства низкозастывающего дизельного топлива, обусловленный климатом значительной части регионов страны, а также освоением северных регионов и Арктики [1]. Таким образом, повышается потребность в дизельном топливе и возрастает значимость его производства.

В данной работе рассмотрен способ увеличения сырьевой базы при производстве дизельного топлива за счет дополнительного вовлечения углеводородов средне-

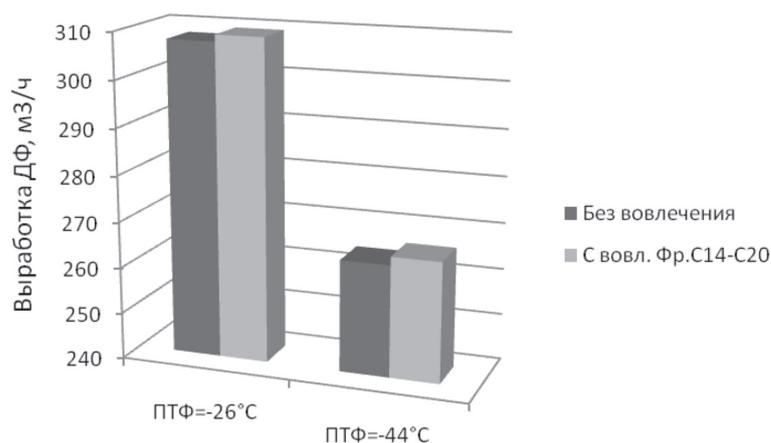


Рис. 1. Выработка дизельного топлива

Таблица 1. Составы сырья

Компонент	Исходный состав сырья депарафинизации	Состав потока, полученный в результате смешения с доп. фракцией C14–C20
	Содержание, % мас.	
Н-парафины C5–C9	1,15	1,13
Н-парафины C10–C27	19,90	34,55
И-парафины	18,31	14,88
Нафтены	38,20	31,62
Олефины	2,50	2,03
Моноароматические углеводороды	18,82	15,45
Полиароматические углеводороды	1,12	0,91

стиллятной фракции (C₁₄–C₂₀) с использованием математической модели процесса каталитической депарафинизации. Фракция C₁₄–C₂₀ выбрана в качестве вовлекаемого сырья, так как имеет приемлемые значения температур застывания и цетанового числа для производства дизельного топлива зимних и арктических марок.

Использованная математическая модель [2] разработана на основе учета физико-химических закономерностей протекания процесса. В качестве исходных и расчетных данных использовались следующие углеводородные составы сырья (таблица 1).

Результаты исследований представлены на рис. 1.

Результаты показали, что при вовлечении вышеуказанной фракции выработка дизельной фракции увеличится на 0,46 % для получения зимнего топлива и на 0,68 % – для получения арктического топлива. Оптимизация температурного режима при этом показала, что для по-

Таблица 2. Температурный режим в реакторе

ПТФ, °C	Текущая температура, °C	Оптимальная температура, °C
-26	348	356,7
-44	365	363,5

лучения дизельного топлива зимней марки температуру в реакторе необходимо увеличивать на $8,7^{\circ}\text{C}$, а для получения арктических марок – понижать на $1,5^{\circ}\text{C}$ (таблица 2).

Список литературы

1. 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.
2. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013.– №2(6).– С.145–149.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

К.А. Баклашкина

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

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

Дизельное топливо состоит из углеводородов, которые оказывают масштабное негативное влияние на экологию. На сегодняшний день вопрос о повышении его экологического качества очень актуален, так как потребление растет и преобладает над потреблением других видов топлив, например за 2015 год дизельного топлива произведено на 51% больше, чем бензина. Для того чтобы влияние на окружающую среду было более щадящим проводят процесс гидроочистки, тем самым уменьшая содержание серы и полиароматических соединений [1].

Сущность процесса гидроочистки состоит в превращении соединений, содержащих серу, азот, кислород, и дальнейшем гидрировании их на катализаторе с образованием летучих сернистых, азотистых, кислородосодержащих соединений, которые удаляются путем отпарки в ректификационных колоннах. Одновременно происходит насыщение непредельных углеводородов и абсорбция металлов из состава металлоорганических соединений катализатором.

Самыми опасными компонентами в составе дизельного топлива являются соединения, содержащие серу, которые при сгорании образуют сернистый ангидрид. С продуктами сгорания происходят выбросы сажи, на поверхности которой происходит адсорбция полициклических ароматических углеводородов.

Таким образом, перераспределение сырьевых потоков позволяет увеличить полноту использования потенциала углеводородного сырья и повысить глубину его переработки.

В качестве объекта исследования было выбрано дизельное топливо с общим содержанием серы 1,043% масс. плотностью 842 кг/м^3 .

Гидроочистку дизельного топлива проводили на лабораторной каталитической установке при следующих условиях процесса: объемная скорость потока жидкого сырья 2 ч^{-1} , давление 3,5 МПа, соотношение водород/сырье = 300/1, температура 340°C . Процесс проводили с использованием алюмо-никель-молибденового катализатора ГКД-202.

В ходе процесса гидроочистки наблюдалось изменение содержания компонентов в топливе.

Общее содержание серы понизилось на 72,9%, так же изменилось содержание ароматических углеводородов.

Целью данной работы стало исследование изменения содержания ароматических углеводородов (УВ) в дизельных фракциях в процессе гидроочистки.

Для выполнения поставленной цели было определено содержание ароматических УВ в исходном дизельном топливе и гидрогенерате с помощью жидкостной колонной хроматографии (ЖКХ) [2]. Результаты представлены в табл. 1.

В результате гидроочистки происходит снижение моноароматических структур на 84,9%, триароматических на 45,8%, полиароматических на 24,7%, а содержание диароматических

Таблица 1. Результаты ЖКХ

Время гидроочистки, ч.	Моноароматические УВ, г	Диароматические УВ, г	Триароматические УВ, г	Полиароматические УВ, г
0	0,0638	0,0264	0,0590	0,0186
2	0,0600	0,0450	0,0451	0,0186
4	0,0567	0,0585	0,0421	0,0176
6	0,0121	0,0801	0,0400	0,0167
8	0,0096	0,0970	0,0320	0,0140

увеличилось на 267,4%.

В ходе процесса гидроочистки общее число ароматических структур в исходном сырье относительно гидрогенизата снизилось на 18%. Содержание ароматических структур в конечной дизельной фракции составило 15,26%.

Таких образом, в работе прослежены изме-

нения содержания ароматических углеводородов в дизельных фракциях в процессе гидроочистки. В заключение необходимо отметить, что по доле полиароматических углеводородов конечную дизельную фракцию можно отнести к топливу стандарта ЕВРО-5 [3].

Список литературы

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. *Гидроочистка топлив.* – Казань: Казанский государственный университет, 2008. – 63с.
2. Абрютин Н.Н., Абушаева В.В. и др. *Современные методы исследования нефтей.* – М.: Недра, 1984. – 431с.
3. ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия».

МОНИТОРИНГ УСТАНОВКИ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Е.К. Бедарева, Н.С. Белинская, Е.В. Францина
 Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

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

С использованием математической модели процесса гидродепарафинизации [1] был выполнен мониторинг работы промышленной установки гидродепарафинизации дизельных топлив за период 01.01.2014–01.06.2016.

Цель данной работы – мониторинг данных (технологических режимов) с помощью компьютерной моделирующей системы процесса гидродепарафинизации, выделение летнего и зимнего режимов производства компонентов дизельного топлива.

В период с 01.01.2014–01.06.2016 установка работала на шести режимах производства дизельного топлива, о чем свидетельствует температура в реакторе депарафинизации: с 01.01.2014 по 01.03.2014 (зимний режим 355 °С,

расход сырья 319,6–352 м³/ч), с 01.03.2014 по 01.11.2014 (летний режим, 344,5–355 °С, расход сырья 352–364 м³/ч), с 1.11.2014 по 01.03.2015 (зимний режим 344–352 °С, расход 357–364 м³/ч), с 01.03.2015 по 01.11.2015 (летний режим, 337,7–345 °С, расход сырья 349–364 м³/ч),

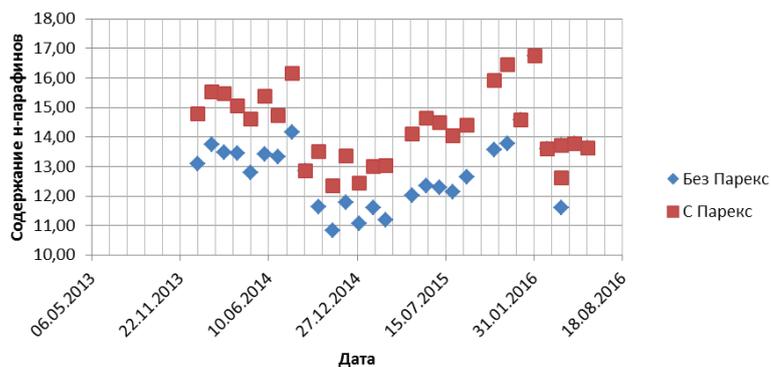


Рис. 1. Содержание n-парафинов в продукте с установкой Парекс и без нее

с 1.11.2015 по 01.03.2016 (зимний режим 334–361,8 °С, расход 346–353 м³/ч) и с 01.03.2016 по 01.06.2016 (летний режим, 330–334 °С, расход сырья 351–355 м³/ч).

С помощью программы был проведен мониторинг установки гидродепарафинизации дизельного топлива в зависимости от состава сырья, изменяющегося за счет вовлечения продукта установки Парекс и без него.

Технологическая установка «Парекс» предназначена для получения жидких n-парафинов из прямой гидроочищенной фракции 180–305 °С путем разделения ее в результате адсорбции с последующей десорбцией.

На рис. 1 видно, что при работе установки депарафинизации с вовлечением потока с установки «Парекс» содержание n-парафинов в продукте значительно превышает содержание n-парафинов по сравнению с работой установки депарафинизации без вовлечения потока с установки «Парекс».

На рис. 2 видно, что выработка дизельной фракции составила на порядок больше при переработке сырья с вовлечением потока с установки «Парекс» (примерно на 3–4 единицы), что существенно повышает эффективность процесса депарафинизации с технологической и экономической точки зрения.

Был проведен подбор оптимальной температуры процесса депарафинизации с учетом из-

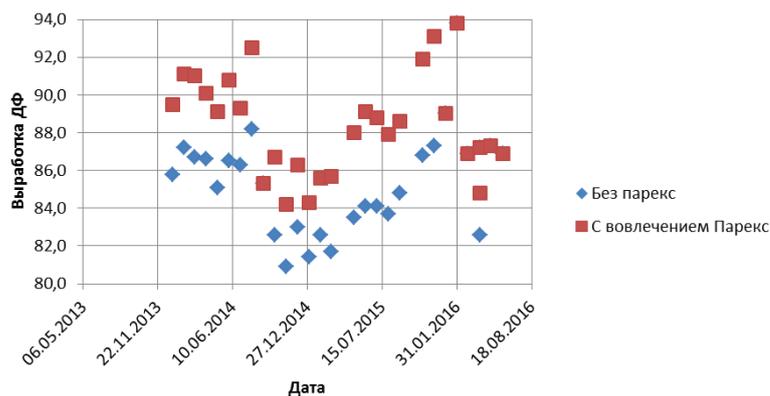


Рис. 2. Выработка дизельной фракции на установке депарафинизации с вовлечением потока с установки «Парекс» и без него

Таблица 1. Текущий и оптимальный режим

Дата	Температура текущая, °С	Температура оптимальная, °С
01.01.2014	355,0	363,0
01.01.2015	351,9	356,0
01.01.2016	340,0	340,0

менившегося состава сырья за счет вовлечения потока с установки «Парекс» (таблица 1).

Таким образом, оптимальная температура процесса на установке депарафинизации варьируется в пределах от 340 до 355 °С. При температуре выше оптимальной скорость конверсия n-парафинов увеличивается, адсорбционная способность цеолитов увеличивается, а побочные реакции ускоряются. Таким образом, для наиболее выгодного протекания процесса необходимо поддерживать оптимальную температуру.

Список литературы

1. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети

в экономике, технике, природе и обществе, 2013.– №2(6).– С.145–149.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Н.Е. Белозерцева, М.В. Майлин

Научные руководители – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская;
к.т.н., младший научный сотрудник Е.В. Францина

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

Воспламенение дизельного топлива происходит в результате сжатия воздуха в цилиндре до нужной температуры. При этом температура воспламенения растет по мере роста давления, а температура самовоспламенения топлива уменьшается с ростом давления. Топливо впрыскивается в цилиндр из форсунки, затем оно распыляется и самовоспламеняется. В этот момент впрыск прекращается, но не сгоревшее топливо продолжает гореть.

Разберем физические процессы, происходящие при сгорании топлива. Горение возникает не во всем объеме смеси сразу, а в области форсунки. Далее горение распространяется на весь объем горючей смеси. Распространение может происходить двумя путями:

1. Медленный, тепловой взрыв. От высокой температуры смесь воспламеняется в смежных областях, нагревает соседние области, которые воспламеняются в свою очередь. Этот процесс происходит довольно медленно по меркам взрыва.

2. Быстрый взрыв, детонация. Воспламенение происходит не от нагрева, а от действия ударной звуковой волны. Волна сжатия, возникшая в области начала горения, приводит к воспламенению всей смеси. Этот процесс протекает очень быстро. Горение распространяется со скоростью звука в воздухе.

Разработчики двигателя заинтересованы в медленном взрыве, так как при детонации значительная часть энергии преобразуется не в тепло,

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций горения различных углеводородов, входящих в состав дизельного топлива

Группа углеводородов	Формула углеводорода	Энтальпия (ΔH), кДж/моль	Энтропия (ΔS), Дж/моль \cdot К	Энергия Гиббса (ΔG), кДж/моль
Нормальные парафины	C_8H_{18}	-5,95	-1,99	-3,29
	C_9H_{20}	-6,67	-2,22	-3,74
	$C_{12}H_{26}$	-8,84	-2,91	-5,06
	$C_{13}H_{28}$	-9,56	-3,13	-5,51
Олефины	C_8H_{16}	-5,85	-1,94	-3,32
	C_9H_{18}	-6,57	-2,17	-3,77
	$C_{12}H_{24}$	-8,74	-2,85	-5,08
	$C_{13}H_{26}$	-9,46	-3,08	-5,52
Парафины изо-строения	C_8H_{18}	-5,95	-2,00	-3,28
	C_9H_{20}	-6,67	-2,23	-3,72
	$C_{12}H_{26}$	-8,84	-2,91	-5,05
	$C_{13}H_{28}$	-9,56	-3,14	-5,50
Моноароматические соединения	C_6H_6	-3,81	-1,23	-2,41
	$o-C_8H_{10}$	-5,25	-1,69	-3,26
Нафтены	C_5H_{10}	-3,61	-1,22	-2,02
	C_6H_{12}	-4,32	-1,45	-2,44
	$1,1,3-C_8H_{16}$	-5,76	-1,89	-3,34
	$1,2,4-C_8H_{16}$	-5,77	-1,90	-3,33

а в ударную волну. Кроме потери КПД при этом наблюдается серьезная нагрузка на цилиндр, поршень и другие элементы двигателя, расположенные в непосредственной близости от камеры сгорания.

Для того чтобы реализовать «медленный взрыв» в цилиндре, нужно разобраться в том, как зарождается и распространяется горение в дизельном двигателе и в том какие термодинамические параметры имеют реакции горения углеводородов из различных химических групп и с различным числом атомов углерода.

Общий вид реакции горения выглядит следующим образом:



Список литературы

1. Белинская Н.С., Францина Е.В., Белозерцева Н.Е. Мониторинг работы промышленной установки гидродепарафинизации по цетановому числу и низкотемпературным характеристикам дизельного топлива // Проблемы геологии и освоения недр: тру-

Для расчета термодинамических параметров индивидуальных углеводородов была использована программа Gaussian. Далее были рассчитаны значения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии для реакций горения определенных углеводородов. Расчеты проводились в условиях двигателя, а именно, при температуре 2000 °С и давлении 11 МПа. В таблице 1 представлена выборка результатов данного анализа.

Рассчитанные параметры в дальнейшем будут использованы для разработки методики определения оптимального количества впрыскиваемого топлива для увеличения КПД дизельного двигателя.

ды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4–8 Апреля 2016.– Томск: Изд-во ТПУ, 2016.– Т.2.– С.461–462.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 , ПРИГОТОВЛЕННЫЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОТСЕВА НОСИТЕЛЯ

Е.А. Белопухов, В.Ю. Трегубенко, Я.И. Казанцева
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54, eugebel@ihcp.ru

Омский государственный технический университет
Россия, г. Омск, пр. Мира 51

В настоящее время физико-химическая теория прочности дисперсных материалов носит больше качественный, чем количественный характер, и на промышленном катализаторном производстве при расчете механической прочности опираются на эмпирические, а не на теоретические данные. Ввиду отсутствия общих правил теоретического расчета механической прочности композиционных тонкодисперсных материалов, малоисследованности прочностных характеристик каталитических систем, высокой промышленной значимости данного вопроса, а также увеличения темпов внедрения в нефтепереработке технологий вторичных процессов, в которых применяются алюмооксидные катализаторы исследования в данной области несомненно являются актуальными и своевременными.

При промышленном производстве алюмооксидных носителей катализаторов образуется до 3 % отходов в виде крошки и пыли. Для снижения отходов производства применяют введение помола отсева сушеного носителя в замесы с порошком гидроксида алюминия. Кроме того, не исследована возможность добавления к замесам порошка отсева уже прокаленного носителя. Прочностные, физико-химические и каталитические свойства таких композиционных носителей и катализаторов исследованы очень мало, поэтому данная работа представляется актуальной как в плане фундаментальных знаний, так и с точки зрения снижения потерь при производстве промышленных катализаторов.

Для приготовления композитных носителей использовали гидроксид алюминия псевдобемитной формы компании Sasol Germany GmbH.

Пластификацию смеси проводили раствором органических кислот и формовали в экструдере.

Синтезированный носитель сушили при 120 °С, и часть его мололи, отбирая фракцию помола < 0,05 мм. Данный помол использовали при синтезе первой партии композитных носителей. Другую часть синтезированного носителя прокаливали при 620 °С, мололи и использовали в приготовлении второй партии носителей. Содержание помола в составе композитных носителей варьировали от 0 до 100%. Полученные таким образом носители, прокаливали при 620 °С. Катализаторы риформинга представляли собой систему 0,25 % мас. Pt и 0,3 % мас. Re нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследуемые носители и катализаторы по своему составу и условиям приготовления приближены к традиционным промышленным.

Для полученных носителей были определены фазовый состав, текстурные характеристики, механическая прочность на раздавливание, так же был проведен тест гранул на растрескивание.

Приготовленные катализаторы были испытаны в модельной реакции дегидроциклизации н-гептана. Полученные значения активности, селективности сравнивали с каталитическими характеристиками традиционного используемого в промышленности катализатора риформинга.

В работе сделаны выводы о влиянии количества введенного в состав носителя помола отсева (сушеного или прокаленного) на прочностные, физико-химические и каталитические свойства алюмооксидных катализаторов риформинга.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

А.А. Бердникова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина
 Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aab77@tpu.ru*

Процесс каталитической депарафинизации предназначен для улучшения показателей текучести различного углеводородного сырья при низких температурах [1].

Особенности процесса депарафинизации: минимальное снижение вязкости по сравнению с другими процессами депарафинизации; гибкость, позволяющая производить компоненты масел и перерабатывать дистилляты на одной и той же установке; продукты характеризуются высокой стабильностью, низкой температурой застывания, хорошими цетановыми свойствами и постоянным качеством в течение всего цикла [2].

В данной работе рассмотрено влияние температуры в реакторе на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива, состав продуктов, выход дизельной фракции, выход бензиновой фракции, выход газов в процессе каталитической депарафинизации.

Расчеты по влиянию температуры в реакторе на предельную температуру фильтруемости проведены с использованием математической модели установки каталитической депарафинизации на основе данных, полученных с действу-

ющего НПЗ.

Данные о составе сырья, используемом в расчетах, представлены в таблице 1.

С помощью компьютерной моделирующей системы установки каталитической депарафинизации и в соответствии с требованиями к качеству дизельного топлива для холодного и арктического климата согласно ГОСТ Р 52368-2005 была подобрана необходимая температура процесса депарафинизации для получения требуемой предельной температуры фильтруемости для каждого класса топлива. Получены данные о составе продуктов, выходе дизельной фракции, бензиновой фракции, газов. Данные

Таблица 1. Состав сырья

Группы углеводородов	Содержание, %
н-парафины $C_{10}\text{--}C_{27}$	16,46
н-парафины $C_5\text{--}C_9$	2,22
Олефины	0,45
Нафтены	38,34
И-парафины	21,90
Моноароматика	19,40
Полиароматика	1,20

Таблица 2. Данные о составе продуктов, выходе ДФ, БФ, газов

Показатели процесса депарафинизации	Класс топлива				
	0	1	2	3	4
н-парафины C ₁₀ –C ₂₇ , % мас.	14,76	12,92	11,23	9,35	7,56
ПТФ, °С	–20	–26	–32	–38	–44
Выход ДФ, %	89,4	85,4	81,8	77,7	73,8
Выход БФ, %	8,20	11,6	14,7	18,1	21,4
Выход газа, %	2,4	3,0	3,5	4,2	4,8
Температура процесса, °С	328	342	350	357	363

можно увидеть в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что с повышением класса топлива уменьшается содержание н-парафинов в продукте на 51 %, что приводит к понижению предельной температуры фильтруемости на 24 °С. При этом наблюдается закономерное снижение выхода целевых дизельных фракций на 15,6 %. При этом увеличивается выход бензиновых фракций и газа за счет усиления реакций крекинга углеводородов при повышенных тем-

пературах.

Таким образом, для получения дизельного топлива различных классов требуется поддерживать оптимальную температуру процесса депарафинизации. При переработке сырья, рассмотренного в данной работе, температура варьируется в диапазоне от 328 °С до 363 °С в зависимости от требуемого класса дизельного топлива.

Список литературы

1. Белинская Н.С., Луценко А.Н., Попова Н.В. Влияние расхода сырья и температуры на процесс гидродепарафинизации с помощью математической модели // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4–8 Апреля 2016.– Томск: Изд-во ТПУ, 2016.– Т.2.– С.460
2. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса производства дизельных топлив // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013.– №2(6).– С.145–149.

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СХЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

В.Д. Брыль, А.Н. Сабиев

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vdb2@tpu.ru

Эксергетический анализ позволяет оценивать термодинамическую эффективность технологических процессов, определять места эксергетических потерь, совершенствовать технологию.

Целью данной работы был анализ эксергетической и энергетической эффективности технологических схем фракционирования нефти. Фракционирование нефти – начальный этап любого нефтеперерабатывающего производства и даже небольшое повышение его энергоэффек-

тивности экономически выгодно в силу больших объемов переработки.

Для анализа выбраны технологические схемы с различной степенью интеграции потоков:

- Двухколонная схема без интеграции потоков (ТС-I);
- Двухколонная схема Петлюка (ТС-II);
- Двухколонная схема с прямой последовательностью разделения (ТС-III);
- Двухколонная схема с обратной последовательностью разделения (ТС-IV);

Таблица 1. Результаты расчета

Продуктовый поток	Удельная эксергия, кДж/кг				
	ТС-I	ТС-II	ТС-III	ТС-IV	ТС-V
Бензиновая фракция	179,75	237,14	56,23	55,86	41,95
Дизельная фракция	188,27	242,02	263,09	153,34	81,72
Мазут	196,87	252,67	469,61	677,23	142,37

- Двухколонная схема с распределенной ректификацией и частичной интеграцией тепловых и материальных потоков (ТС-V).

В работе были рассчитаны удельные химическая ex_x и физическая ex_ϕ эксергии продуктовых потоков:

$$ex_x = I_{обр}^k + I_{обр}^n + I_{обр}^u \quad (1)$$

$$ex_\phi = ex_p + ex_m \quad (2)$$

где: $I_{обр}^k$ – эксергия обратимого процесса перевода вещества из жидкого состояния в паробразное, $I_{обр}^n$ – эксергия обратимого процесса перевода паров в идеальное состояние, $I_{обр}^u$ – эксергия обратимой работы разделения (только для

исходной нефти) идеальной газовой смеси, ex_p , ex_m – изобарная (термическая) и изотермическая (механическая) составляющие физической эксергии.

Основные результаты расчетов приведены в таблице 1.

Расчеты усредненной удельной эксергии позволили:

- сравнить энергозатраты на разделение смеси по различным схемам;
- оценить энергетический потенциал отходящих потоков;
- выбрать оптимальную технологическую схему;
- предложить варианты рекуперации тепла.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А.А. Бунаев, И.М. Долганов

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*

Газопереработка – одна из самых молодых отраслей промышленности, развитие которой началось во второй половине XX-ого столетия.

На сегодняшний день общемировые запасы газа составляют примерно 147 триллионов м³ природного газа. Из них около половины разведанных запасов газа приходится на Россию (21,8%) и Иран (23%) [1]. Таким образом, можно предположить, что природный газ – возможное решение глобальной проблемы энергопотребления.

В технологии промысловой подготовки природного газа на сегодняшний день активно используется и развивается процесс низкотемпературной сепарации. Он основан на извлечении жидких углеводородов из газов путем одно или многократной конденсации при пониженных температурах с газо-гидромеханическим разделением газовой и жидкой фаз, находящихся в равновесии [2].

Необходимость проведения процесса низ-

котемпературной сепарации вызвана наличием жидкой фазы, состоящей из воды и легких углеводородов, в добываемом природном газе. Частицы жидкости при транспортировке газа по трубопроводу выступают в роли координационных центров, центров роста кристаллов – газогидратов [3]. Представляющие собой твердые образования внешне похожие на снег, они образуют в трубах т.н. газогидратные «пробки», что является аварийной ситуацией на магистрали, приводящей к остановке производства.

Кратко суть процесса можно выразить так. Добытый газ поступает в сепаратор первой ступени, где разделяется на газ и жидкую фазу, сбрасываемую в отстойники. Очищенный газ направляется затем в газовый теплообменник, где охлаждается встречным потоком обработанного, холодного газа. Оттуда газ снова поступает в сепаратор, где снова происходит процесс сепарации. Подобные стадии могут повторяться необходимое количество раз, в зависимости

от требований, предъявляемых к конечному продукту, и от содержания жидкой фазы в исходном газе. В конце, после теплообменника последней стадии, газ проходит через штуцер, за счет чего происходит понижение давления до давления максимальной конденсации, а температура, понижается за счет эффекта дросселирования.

Для моделирования данного процесса, средствами языка Delphi 7 была составлена модель двухфазного сепаратора. Математически она реализована методом итераций для нахождения необходимых значений, исходя из известных исходных данных: мольные доли компонентов, а также температура и давление, до которых охлаждается смесь. Задаваясь первоначально приближенными значениями констант фазового равновесия и термодинамическими параметрами каждого компонента, используя корреляцию Вильсона, программа постепенно вычисляет точнее необходимые параметры, решая уравнение Рейнольдса-Раффора для общей доли пара. С помощью нее, в свою

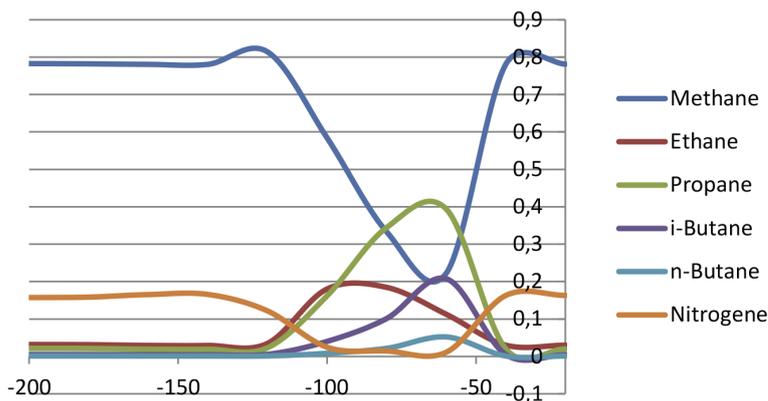


Рис. 1. Пример результата использования программы. Мольные доли компонентов газа в жидкой фазе при постоянном давлении и варьирующейся температуре

очередь, вычисляются коэффициенты летучести для пара и жидкости по методу Соава-Рейдлица-Квонга, отношение которых является более точным значением коэффициентов фазового равновесия. Процесс выполняется до тех пор, пока не сойдется нормировка по компонентам.

Таким образом, эксплуатация процессов переработки значительно облегчается средствами моделирования, позволяющими проводить точные расчеты без существенных материальных затрат.

Список литературы

1. *Топ-10 стран с самыми большими запасами газа [Электронный ресурс] // Вести Экономика. 2015. URL: <http://www.vestifinance.ru/articles/60550?page=9> (дата обращения: 24.02.2017).*
2. *Кобилев Х.Х., Гойинова Д.Ф., Назарова А.П. // Молодой ученый, 2015.– №7.– С.153–155.*
3. *Катаев К.А. // Всероссийский журнал научных публикаций, 2011.– №1.– С.22.*

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

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

Классический синтез Фишера-Тропша – свод наиболее ожидаемых особенностей данного процесса на железных и кобальтовых катализаторах. Классический синтез был хорошо изучен в 60–80 годах XX века и подробно описан в литературе [1]. К наиболее значимым особенностям относятся: повышение степени конверсии окиси углерода, выходов метана, двуокиси углерода, а также высокомолекулярных парафинов с повышением температуры и давления; яв-

ление адсорбции некоторых продуктов реакции (например, олефинов за счёт двойной связи) с последующим наращиванием углеводородной цепи; преимущественное образование парафинов среди жидких продуктов; кислородсодержащие продукты – оксигенаты, вода, двуокись углерода; вклад реакции равновесия водяного газа в процесс; явление продолжения формирования активной поверхности катализатора непосредственно в ходе синтеза (для железных ката-

Таблица 1. Степень конверсии и выходы побочных продуктов в зависимости от длительности опыта (T=280 °C, V=300 нмл/мин.)

Время опыта	Показатель активности, мол. %		
	Конверсия CO	Выход CO ₂	Выход CH ₄
1 ч.	75,98	13,80	22,46
94 ч.	90,70	12,75	26,02

Таблица 2. Состав жидкого продукта зависимости от длительности опыта (T=280 °C, V=300 нмл/мин)

Время опыта	Выход группы веществ, мол. %				
	Парафины	Изопарафины	Нафтены	Олефины	Ароматика
1 ч.	20,96	14,14	25,61	10,87	28,42
94 ч.	52,48	17,82	2,76	17,50	9,45

Таблица 3. Степень конверсии и выходы побочных продуктов в зависимости от температуры (V=300 нмл/мин.)

Температура, °C	Показатель активности, мол. %		
	Конверсия CO	Выход CO ₂	Выход CH ₄
250	9,76	1,22	7,52
260	15,87	2,12	8,67
270	25,10	3,90	11,50
280	90,70	12,75	26,02

Таблица 4. Состав жидкого продукта зависимости от температуры (V=300 нмл/мин; П–парафины, ИП–изо-парафины, Н–нафтены, О–олефины, А–ароматика ОК–оксигенаты)

Темпера-тура, °C	Выход группы веществ, мол. %					
	П	ИП	Н	О	А	ОК
250	14,27	22,25	14,89	15,29	21,87	11,42
260	36,19	21,73	6,87	17,81	7,26	10,14
270	41,33	23,43	6,50	14,76	6,79	7,19
280	52,48	17,82	2,76	17,50	9,45	–

Таблица 5. Степень конверсии и выходы побочных продуктов в зависимости от расхода синтез-газа и температуры

Температура, °C	Расход, нмл/мин.	Показатель активности, мол. %		
		Конверсия CO	Выход CO ₂	Выход CH ₄
250	90	21,35	1,01	9,22
	300	9,76	1,22	7,52
270	90	26,94	2,29	10,18
	300	25,10	3,90	11,50

лизаторов требуется около 200 часов).

В данной работе катализатор, полученный методом электрического взрыва железной проволоки в среде окиси углерода [2] (размер частиц – 60–180 нм) с последующим таблетированием в гранулы размером 1–2 мм, был исследован на лабораторной установке (объём реактора 10 см³). Условия экспериментов: соотношение CO:H₂=2:1, давление 1 МПа, температура 250–

280 °C, расход синтез-газа 90–300 нмл/мин.

В таблицах ниже приведены основные результаты экспериментов.

Все продукты состоят из углеводородов и оксигенатов ряда C₁–C₁₅. В ходе работы были установлены не вписывающиеся в литературные данные о классическом синтезе особенности катализатора. Кроме ожидаемых продуктов с линейными и разветвлёнными цепями, также

образуются циклические углеводороды, и чем мягче условия, тем их доля больше. Окончательное формирование активной поверхности

проходит за 7 часов синтеза, а не 200, и после этого выходы циклических продуктов резко снижаются.

Список литературы

1. *Химические вещества из угля. Под ред. И.В. Калечица. Пер. с нем.– М.: Химия, 1980.– С.284–389.*
2. *Яворовский Н.А., Пустовалов А.В. // Известия вузов. Физика, 2013.– №56.– С.164–169.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ АЛКИЛАТОВ

Е.С. Бурыхина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

В настоящее время в условиях расширения областей потребления нефтепродуктов и ограничения по добыче нефти стоит задача углубленной и комплексной ее переработке в направлении увеличения производства моторных топлив и сырья для нефтепереработки. Использование высокооктановых добавок к бензинам позволяет без увеличения карбюраторных двигателей повысить их мощность и, вместе с тем, одновременно, снизить удельный расход потребляемого топлива [1]. С целью получения высокооктанового компонента бензина применяется процесс алкилирования изобутана олефинами. Задача повышения эффективности эксплуатации действующих установок алкилирования является крайне актуальной и значимой с точки зрения повышения энерго- и ресурсоэффективности их работы [2].

Катализаторами в важнейшем процессе нефтепереработки – алкилировании изобутана олефинами – являются серная или фторводородная кислоты. В России наиболее распространено использование сернокислого катализатора, поскольку такой процесс считается более безопасным. В общем виде реакция процесса описывается следующим уравнением: $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} = C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$ [3]. Сырьем в процессе алкилирования служит изобутановая фракция и бутан-бутиленовая фракция, содержащая около 50% олефинов. В качестве дополнительного источника олефинов используют пропан-пропиленовую и пентан-амиленовую фракции. Примеси, содержащиеся в бутан-бутиленовой фракции вступают в побочные реакции с серной кислотой, что ухудшает ее каталитиче-

ские свойства [3].

Целью данной работы было исследование модели процесса сернокислого алкилирования изобутана с применением математической модели. При этом было рассмотрено влияние различных факторов на значение октанового числа, состав продуктов и выхода алкилата. Расчеты производились на основе экспериментальных данных, полученных на Омском нефтеперерабатывающем заводе. В результате были выявлены представленные ниже зависимости.

При увеличении концентрации изобутана и постоянных прочих параметрах увеличивается соотношение изобутановой и олефиновой фракций, октановое число и выход алкилата. Повышение концентрации изобутана в поступающем в реакционную массу сырье приводит к повышению его концентрации и на границе раздела фаз углеводороды – катализатор, где и происходит реакция. Благодаря этому подавляются побочные реакции образования органических высокомолекулярных веществ, полимеризации и деалкилирования, чем и объясняется увеличение указанных выше показателей.

Повышение концентрации бутилена в реакционной смеси напротив снижает соотношение изобутановой и олефиновой фракций, в результате чего доля изобутана, задействованного в подавлении побочных реакций, уменьшается, а содержание примесей увеличивается. Поэтому зависимость октанового числа от концентрации бутилена является убывающей.

В процессе алкилирования происходит накопление в серной кислоте высокомолекулярных органических соединений, а также ее

разбавление водой. Это приводит к снижению концентрации серной кислоты, образованию эмульсии с углеводородами и ухудшению качества алкилата. Расход серной кислоты при этом увеличивается.

Также была рассмотрена зависимость октанового числа алкилата от концентрации пропилена. По результатам исследования при увеличении концентрации пропилена в бутан-бутиленовой фракции октановое число

уменьшается. Пропилен вступает в реакцию с изобутаном с образованием веществ, имеющих октановые числа ниже, чем у изооктанов [3]. Следовательно, повышение их концентрации в алкилате способствует понижению его октанового числа.

Таким образом, полученные результаты можно использовать для оптимизации процесса сернокислого алкилирования изобутана олефинами.

Список литературы

1. Емельянов В.Е. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов, 2010. – №3. – С.10–13.
2. Данхэм Д., СопосоPhilips Co. Усовершенствование процесса алкилирования для нефтеперерабатывающей промышленности // Нефтегазовые технологии, 2006. – №6. – С.81–84.
3. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. – М.: Химия, 1985. – 191с.

АНАЛИЗ ВЫХОДА СЫРОГО БЕНЗОЛА ИЗ УГЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КЛАССА

Е.В. Васильева

Научный руководитель – д.х.н. Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28, ctg.htuv@kuzstu.ru, kleossa@yandex.ru

В настоящее время вопросы повышения качества и увеличения выхода химических продуктов коксования приобретают особую актуальность. Значение этих проблем еще более возрастает с ухудшением сырьевой базы коксования, связанной с нестабильностью как марочного состава поставляемых углей и угольных концентратов, так и непостоянством показателей их качества. Отрицательный эффект ухудшения этих показателей угольных концентратов можно компенсировать повышением управления качеством угольных шихт, которое прежде всего основывается на показателях химико-технологических свойств сырья [1]. Поэтому комплексное исследование углей, используемых в процессе коксования, является актуальной задачей.

Исследования определения выхода сырого бензола проводились на установке определения выхода химических продуктов коксования по ГОСТ 18635-73 [2]. Кроме этого, также проводятся исследования, направленные на определение показателей технического, элементного и петрографического анализа исследуемых углей, направленные на наиболее полную характери-

стику их генетических и технологических параметров.

Согласно ГОСТ 25543-2013 [3], одним из наиболее важных параметров классификации ископаемых углей является средний показатель отражения витринита $R_{0,r}$. В соответствии с его значением бурые, каменные угли и антрациты делятся на 49 классов. Поэтому по результатам, полученным в ходе проведенных испытаний углей, используемых в шихте ПАО «Кокс» г. Кемерово, они также были поделены по классам в соответствии с полученными значениями $R_{0,r}$ (таблица 1).

Анализ результатов исследований показал, что генетические особенности углей, выраженные средним показателем отражения витринита, оказывают большое влияние на выход сырого бензола. С увеличением показателя $R_{0,r}$ и, соответственно, класса угля, выход бензола уменьшается, но со значительными колебаниями внутри одного класса. Это связано с различиями петрографического и элементного состава, а также выхода летучих веществ V^{daf} . Например, внутри одного класса 09, где представлены угли шах-

Таблица 1. Классы исследуемых углей по ГОСТ 25543-2013

№ п/п	Наименование пробы	Марка	V ^{daf} , %	x/y	R _{0,r} , %	Vt, %	ΣOK, %	SIR, %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	Выход сырого бензола на сухую массу, %
Класс 09											
1	Ш. «им. Тихова», пласт 23	Ж	33,2	13/35	0,911	78	–	8½	86,28	5,61	0,92
2	Ш. «им. Тихова», секция № 1	Ж	35,4	10/37	0,931	76	23	9	87,01	5,87	1,04
Класс 10											
1	ш. Бутовская, лава А-3-2	КО	21,9	44/8	1,005	38	58	1	89,10	4,46	0,52
2	ОФ «Проктопьевская»	КО	25,5	25/10	1,013	42	–	½	85,99	5,12	0,78
3	ОФ «Анжерская»	КО	22,2	43/8	1,038	39	–	½	88,92	4,46	0,40
4	ш. Бутовская, лава А-3, секция 130	КО	20,7	40/6	1,056	35	61	1	88,87	4,39	0,44
5	ОФ «Проктопьевская»	К	22,9	39/13	1,066	49	50	1½	87,96	5,10	0,49
6	Нерюнгри (Колмар)	КЖ	32,5	–31/36	1,083	71	29	8	88,98	5,21	0,67

ты «имени Тихова», но разных пластов, выход сырого бензола различен. При приблизительно равных показателях R_{0,r} и Vt больший выход смолы имеет уголь Ш. «им. Тихова», секция № 1. Это может быть связано для данного образца со сравнительно большими относительно пробы угля Ш. «им. Тихова», пласт 23 выходом летучих веществ V^{daf} и содержанием водорода. Похожие

закономерности выхода каменноугольной смолы наблюдаются и внутри других классов.

Полученные результаты исследований позволяют повысить эффективность применения углей ценных марок, формировать оптимальный состав угольной шихты для коксования с целью повышения выхода кокса и других ценных продуктов коксования.

Список литературы

1. Федорова Н.И., Заостровский А.Н., Зубакина В.А. // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2015.– №5.– С.121–125.
2. ГОСТ 18635-73. Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования.– М: Изд-во стандартов, 2000.– 11с.
3. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.– М: Стандартинформ, 2014.– 21с.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

К.А. Васючка, И.О. Долганова, И.М. Долганов
Научный руководитель – д.т.н. И.О. Долганова

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

Алкилирование бензола этиленом – один из основных процессов в химической промышленности. Целевым продуктом процесса является этилбензол, применяемый в качестве сырья для получения полистирола и других полимеров, растворителя, добавки для увеличения октанового числа. Помимо этилбензола в процессе алкилирования образуется еще ряд продуктов,

таких как полиалкилаты, нафтены, алкены и другие соединения.

С учетом экспериментальных данных и литературных источников было предположено, что наибольший вклад в образующиеся в процессе алкилирования бензола этиленом продукты вносят реакции алкилирования, трансалкилирования, конденсации, олигомеризации.

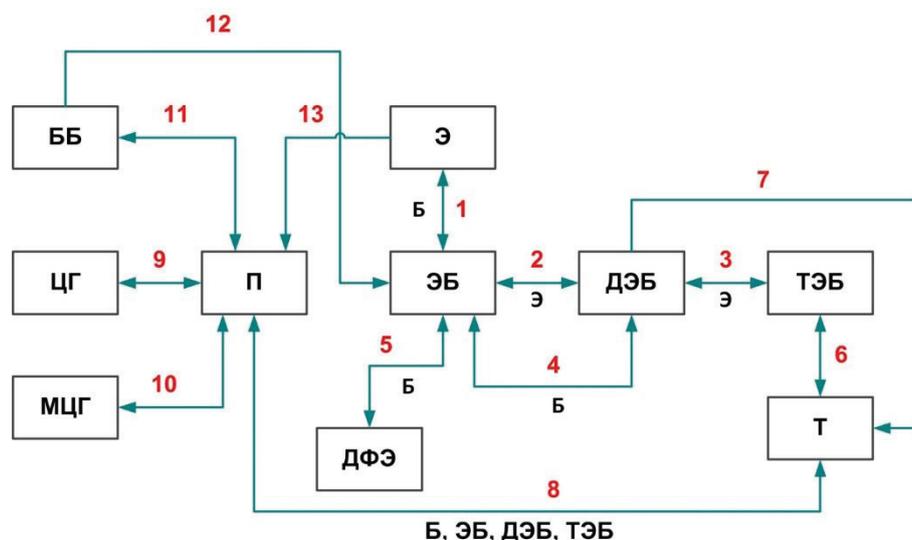


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом

Б – бензол, Э – этилен, ЭБ – этилбензол, ДЭБ – диэтилбензол, ТЭБ – триэтилбензол, ББ – бутилбензол, П – легкие углеводороды, Т – тяжелые углеводороды, ДФЭ – дифенилэтан, ЦГ – циклогексан, МЦГ – метилциклогексан

Таблица 1. Результаты термодинамического анализа реакций в процессе алкилирования бензола этиленом (при T=523 К, P=3,7 МПа)

Группа реакций	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Алкилирование	$C_6H_6 + C_2H_4 = C_8H_{10}$	-33,6981	-115,72
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = o-C_{10}H_{14}$	1,8649	-87,3566
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = m-C_{10}H_{14}$	-32,7945	-115,631
	$C_8H_{10} + C_2H_4 = p-C_{10}H_{14}$	-42,1325	-112,242
Трансалкилирование	$p-C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 \cdot C_8H_{10}$	8,418615	-3,4778
	$o-C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 \cdot C_8H_{10}$	-35,5788	-28,3632
	$m-C_{10}H_{14} + C_6H_6 = 2 \cdot C_8H_{10}$	-0,91935	-0,0893
Конденсация	$C_{10}H_{14} = C_{10}H_{12}$	-46,9472	-47,273
Олигомеризация	$2 \cdot C_2H_4 = C_4H_8$	-59,2508	-133,164
	$C_2H_4 + C_4H_8 = C_6H_{12}$	-38,2318	-95,6518

Для оценки вероятности протекания реакций был проведен термодинамический анализ с использованием методов квантовой химии при T=523 К и p=3,7 МПа (табл. 1).

На основе выполненного термодинамического построена формализованная схема превращений углеводородов (рис. 1).

Список литературы

1. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / под ред. Л.Ф. Орбайта и А.Р. Голдсби / пер. с англ. Под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1982. – 336с.
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинге Г., Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 808с.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В СРЕДЕ МНОГОУРОВНЕВОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ «МАРС»

Т.В. Ганджа, С.А. Панов

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

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, spytech3000@gmail.com*

Уравнения математических моделей химико-технологических систем включают в себя геометрические и физические параметры аппаратов, а также физико-химические характеристики веществ, составляющие многокомпонентные вещественные потоки.

В настоящее время для построения и анализа моделей физико-химических систем (ФХС) активно применяется такой класс прикладного программного обеспечения, как системы компьютерного моделирования. Среди существующих систем особо выделяется среда многоуровневого компьютерного моделирования «МАРС» [1], позволяющая создавать и исследовать модели на трёх взаимосвязанных уровнях: визуальном, логическом и объектном. Данная среда содержит расширяемую библиотеку моделей компонентов систем различной физической природы (химических, химико-технологических, физических, механических, информационных и т.д.). Каждый компонент среды «МАРС» представляет собой математическую или имитационную модель элемента исследуемого объекта.

При работе сформированных на логическом уровне алгоритмов исследования многоуровневых компьютерных моделей (КМ) ФХС возникает необходимость изменения значений параметров компонентов объектного или визуального уровня. Такие параметры, относящиеся к данным числовых и нечисловых типов, называются атрибутами. Их значения могут задаваться пользователем с помощью специальных интерфейсных элементов до начала работы многоуровневой КМ ФХС. Для изменения значений атрибутов в процессе ее функционирования применяются так называемые атрибутные связи. Являясь виртуальными, это связи представляются на логическом уровне многоуровневой КМ ФХС в виде специального компонента «Атри-

бут», связанного с компонентом объектного или визуального уровня. Его параметр будет получать значение, принятое по единственной связи компонента «Атрибут».

С помощью компонентов «База данных», «Запрос к БД» и «Атрибут» реализуются механизмы автоматизированной параметризации модели, сформированной на объектном уровне многоуровневой КМ ФХС.

Пусть на ее объектном уровне на основе компонента «Абсорбер» [2] реализована модель блока абсорбционной осушки природного газа.

Уравнения математической модели компонента «Абсорбер» включают следующие параметры: коэффициенты массопередачи абсорбируемого вещества в отдающей и принимающей фазах; равновесные концентрации абсорбируемого вещества соответственно в отдающей и принимающей фазах; площадь поверхности контакта фаз. Принимая во внимание, что коэффициенты массопередачи для отдающей и принимающей фазы одинаковые и хранятся в базе данных (БД) параметров и характеристик веществ, а площадь контакта фаз, являясь конструктивным параметром, хранится в БД характеристик аппаратов химической технологии, компьютерная модель автоматизированной параметризации модели абсорбера, принадлежащая логическому уровню многоуровневой КМ ФХС, будет представлена в форме компонентной цепи, состоящей из ранее перечисленных компонентов.

Использование компонентов «База данных», «Запрос к БД» и «Атрибут» позволяет обеспечить автоматизированную параметризацию компьютерных моделей [3], что является актуальным при проведении экспериментов лабораторного и научного характера.

Список литературы

1. Дмитриев В.М. Среда моделирования MAPS / В.М. Дмитриев, А.В. Шутенков, Т.Н. Заиченко, Т.В. Ганджа, А.Н. Кураколов // В-Спектр, 2009.– 299с.
2. Дмитриев В.М. Автоматическое регулирование расхода метанола при абсорбционной осушке природного газа в установке комплексной подготовки газа / В.М. Дмитриев, Т.В. Ганджа, И.Я. Клепак // Приборы, 2008.– №6.– С.52–58.
3. Ганджа Т.В. Алгоритм параметризации многоуровневых компьютерных моделей эколого-экономических систем / Т.В. Ганджа, С.А. Панов, Т.Е. Григорьева // Татищевские чтения: актуальные проблемы науки и практики: материалы XIII Международной научно-практической конференции, 21–24 апреля 2016 г., Тольятти.– Издательство: Волжский университет имени В.Н. Татищева, 2016.– Вып.5т.– Т.2.– С.157–163.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ СИНТЕЗА ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА (ЭТБЭ)

К.Э. Гарсия Серпас

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karlosenrike1@tpu.ru

Этил трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) – это эфир, кислородсодержащая добавка к топливам, чей недавний и постоянно возрастающий интерес [1] побуждает к исследованию методов высокой производительности, примером которых является реакционно-ректификация.

В реакционно-ректификации (РР) реакция и разделение выходных веществ происходят непрерывно в одной колонне дистилляции. Это существенно снижает капитальные затраты, и

вследствие постоянной рециркуляции реагирующих веществ в реактивную часть, обеспечивает достижение высоких степеней чистоты конечного продукта (больше 95%). Однако, взаимодействие между реакцией и разделением в одном аппарате вводит сильные нелинейные поведения и возможность множественности стационарных состояний [2].

ЭТБЭ произведен через реакцию между изобутиленом (ИБ), доступен в составе фракций

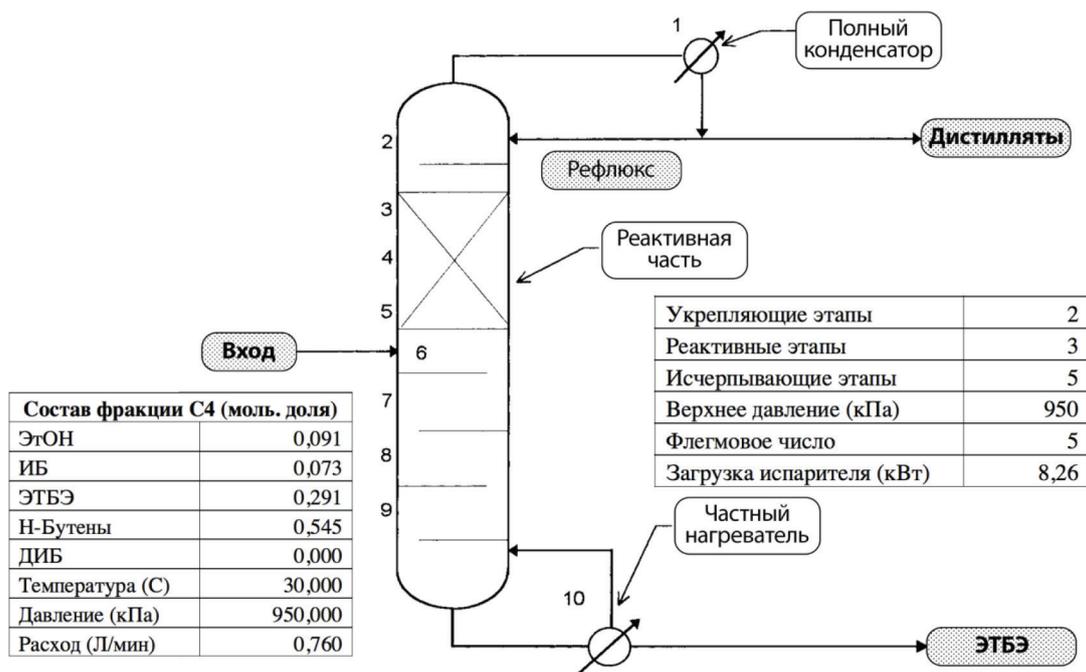


Рис. 1. Реакционно-ректификационная колонна для производства ЭТБЭ

Таблица 1. Обобщенные результаты моделирования

	Sneesby, et al.	Наст. иссл.
Температура конденсатора / испарителя (°C)	74/159	68/152
Температура реактивной части (°C)	75–81	69–77
Средняя скорость реакции (моль/мин)	0,17	0,15
Состав дистиллята / продукта (масс. доля)		
ЭтОН	0,012/0,021	0,008/0,029
ИБ	0,009/0,000	0,018/0,001
ЭТБЭ	0,000/0,961	0,001/0,959
Н-Бутены	0,979/0,017	0,973/0,010
ДИБ	0,000/0,0006	0,000/0,002

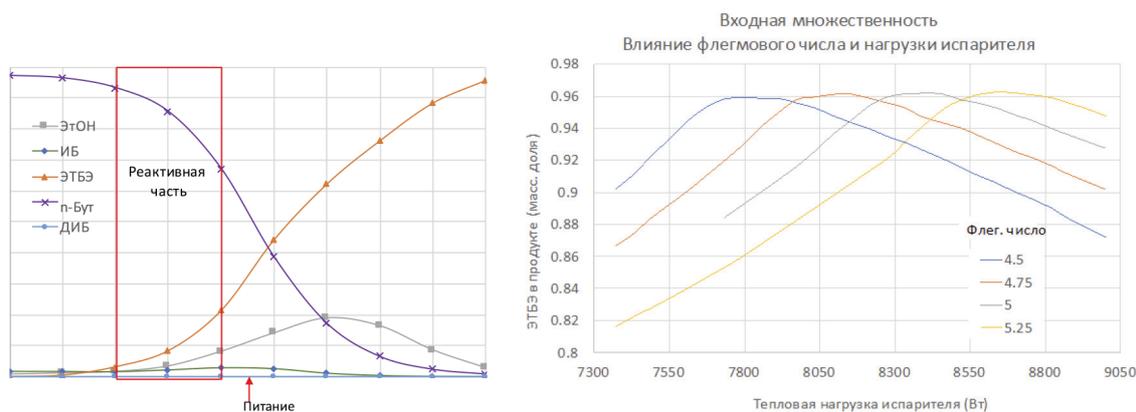


Рис. 2. Профили концентрации и обнаружены множественные состояния

C_4 и этанола (ЭтОН) в наличии кислотного катализатора (Амберлист 15), реакция экзотермическая, и сопровождается образованием диизобутилена (ДИБ) [3]. В промышленных условиях фракция C_4 реагирует со свежим этанолом в изотермическом реакторе (до 80% превращения ИБ), а затем полученную смесь подают в колонну РР, нагруженную катализатором [4].

В настоящем исследовании рассматривается реакционно-ректификационная колонна, расположена на выходе первого изотермического реактора, с настройкой и состав входящего по-

тока представлены на рисунке 1. Задачи моделирования выполняются с помощью среды Aspen Plus V8.8.

Текущие результаты находятся в достаточном согласии с существующими исследованиями, как представлено в таблице 1, а также указывают на существование множественных стационарных состояний под влиянием сочетания входных параметров флегмовое число и тепловая нагрузка испарителя, между пределами степени чистоты ЭТБЭ от 0,93 до 0,96, как показано в рисунке 2.

Список литературы

1. Yee K.F., A.R. Mohamed and S.H. Tan, *A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013.– 22.– P.604–620.
2. Khaledi R. and B.R. Young, *Modeling and Model Predictive Control of Composition and Conversion in an ETBE Reactive Distillation Column. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005.– 44(9).– P.3134–3145.
3. Sneesby, M.G., et al., *ETBE synthesis via reactive distillation. 1. Steady-state simulation and design aspects. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997.– 36(5).– P.1855–1869.
4. Domingues L., C.I.C. Pinheiro, and N.M.C. Oliveira, *Optimal design of reactive distillation systems: Application to the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE). Computers & Chemical Engineering*, 2014.– 64.– P.81–94.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ КОКСОГЕННЫХ СТРУКТУР НА КАТАЛИЗАТОРЕ РИФОРМИНГА ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ ХЛОРОВОДОРОД/ВОДА

П.А. Глик, В.А. Чузлов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

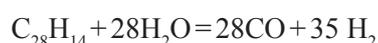
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glik.pavel@mail.ru*

Риформинг бензиновых прямогонных фракций остается основным октаноповышающим процессом нефтеперерабатывающих заводов в России. Процесс отлажен в плане технологического режима, поскольку является базовым процессом нефтепереработки с 1971 года. При этом основной проблемой риформинга остается снижение активности катализатора в результате дисбаланса в подаче хлорорганических соединений и деминерализованной воды в реакторы.

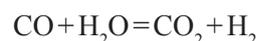
Решить указанную проблему позволяет метод математического моделирования, в процессе которого необходимо, исходя из текущих значений параметров процесса, рассчитать оптимальную подачу воды в реактор, определить оптимальное значение мольного соотношения хлороводород/вода, и определить оптимальное

значение хлорорганики с учетом баланса хлора и воды.

Окисление коксогенных структур условно, с приближением к реальным условиям, описывается следующим образом



При расчете расхода воды – для поддержания активности катализатора на относительно постоянном уровне – следует учесть не только конверсию кокса, но и обеспечить дополнительный расход воды на окисление монооксида углерода



Таким образом, суммарный расход по воде и будет наиболее оптимальным с точки зрения

Таблица 1. Зависимость конверсии кокса от температурного режима

Тем-ра, К	Степень конверсии X, %	Расход воды, л/ч	Оптимальная подача Cl, ppm	CO, ppm	Подача воды в реактор на CO, л/ч
753	5,10	0,30	1,00	0,2419	0,048
758	5,56	0,35	1,25	0,3126	0,060
759	5,65	0,36	1,30	0,3280	0,066
764	6,15	0,42	1,55	0,4121	0,072
775	6,79	0,48	1,85	0,5294	0,087

Таблица 2. Расход хлора в реактор риформинга Л-35-11/600

Дата	T _{вх} , °C	M	Расход воды, г/ч		Расход хлорорганики, г/ч		Текущий выход продукта % мас.	Выход катализатора, % мас.	
			без учета кокса	с учетом кокса	без учета кокса	с учетом кокса		без учета кокса	с учетом кокса
01.01.2011	484	21,7	411,0	450,85	38,40	42,13	82,4	83,6	83,8
03.02.2011	485	21,3	396,9	436,16	37,78	41,52	82,7	84,1	84,4
10.03.2011	485	22,4	439,2	483,56	39,76	43,78	82,3	84,2	84,4
13.04.2011	483	21,9	377,5	415,97	34,95	38,52	82,3	83,5	83,8
14.05.2011	485	21,9	419,8	463,04	38,87	42,87	82,8	84,2	84,6
30.05.2011	485	22,0	381,0	420,62	35,12	38,77	82,3	83,6	83,9
14.06.2011	490	22,9	363,4	401,51	32,18	35,55	82,5	82,5	82,8
10.07.2011	487	22,4	328,1	362,86	29,70	32,85	83,1	83,1	83,4
06.08.2011	486	22,2	342,2	378,81	31,26	34,60	82,9	82,9	83,2

поддержания стабильной работы катализатора.

При математическом описании процесса учитывается влияние температурного режима на конверсию кокса, поскольку для достижения требуемого числа крекинга, а также заданной степени конверсии сырья, постепенно изменяют температурный режим в реакторах при коксонакоплении на катализаторе.

Зависимость степени конверсии кокса и расхода воды в реактор риформинга от коксонакопления при различных температурах приведена

в таблице 1.

Таким образом, рассчитывается в текущем режиме расход хлорорганики в зависимости от режимных условий (табл. 2).

Таким образом, обеспечивается расчет оптимальных значений расходов воды и хлорорганики для установок Л-35-11/600, ЛЧ-35-11/600, ЛЧ-35-11/1000 на НПЗ ООО «КИНЕФ». При этом достигается увеличение ресурса катализатора до 23–25 %.

Список литературы

1. *Mohammad Reza Rahimpour. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review // Applied Energy, 2013.– № 7.– P.79–93.*

ЭТАПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

П.А. Глик

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

Современная нефтепереработка и нефтехимия сосредотачивает свое внимание на качестве целевой продукции, в связи с чем, требования к показателям качества ежегодно становятся более ориентированными на экологию утилизации продуктов частными потребителями. Наряду с этим возрастает спрос на топлива широкого спектра потребления: высокооктановые бензины, дизельное топливо, авиационный керосин, котельное топливо. В связи с чем, глубина переработки нефтяного сырья существенно возрастает, тем самым увеличивается и выход светлых продуктов на единицу перерабатываемой сырой нефти.

Одним из наиболее перспективных и масштабных процессов глубокой переработки нефтяного сырья является гидрокрекинг вакуумных газойлей. Таким образом, процесс относится ко вторичным процессам переработки остаточного сырья вакуумной дистилляции мазута.

Целевое назначение процесса может варьироваться в зависимости от технологического режима от выпуска светлых фракций (легкой и тяжелой нефти – на компаундирование по производству высокооктановых бензинов) либо авиационного керосина до производства более

тяжелого топлива – дизельного.

В настоящий момент на территории России функционирует или находятся на завершающих стадиях строительства единичные установки гидрокрекинга. К действующим относятся Московская ОАО «Татнефть», Волгоградская ООО «Лукойл» и Киришская ООО «Сургутнефтегаз». Таким образом, все установки еще проходят стадию апробации по сырью, технологическому режиму, что сказывается на частоте выпуска некондиционных партий топлива.

В связи с тем, что наиболее ранней и в некотором роде, первопроходцем в данном процессе, является Киришский НПЗ, запустивший в 2013 году установку гидрокрекинга, то наиболее целесообразно будет осуществить моделирование данного процесса именно на данном заводе. Ввиду имеющихся данных по удачной и неблагоприятной работе реакторного блока.

Как отмечалось ранее, установка комплексная и имеет в своем составе несколько технологических блоков. К таким блокам относятся: блок очистки и подготовки рециклового водорода содержащего газа (ВСГ), блок подготовки сырья (блок фильтров очистки от механических примесей и блок печей – подогрев сырья перед реакторным блоком и продуктов перед фрак-

ционирующей колонной), блок разделения – фракционирующая колонна, и вспомогательные блоки – компремирования газов (ВСГ) и рекуперации тепла. Наиболее технологичными с точки зрения качества и количества целевой продукции являются реакторный блок и блок фракционирования продукта.

Математическое и компьютерное моделирование данного процесса заключается в планомерном подходе к кинетической и термодинамической составляющих процесса переработки вакуумного газойля. Основной проблемой, с которой сталкивается моделирование – широкий спектр компонентов как в сырьевом потоке, так и в продуктовом. В связи с этим моделирование сводится к созданию более ёмких псевдокомпонентов. Псевдокомпоненты позволяют осуществить нивелирование по некритичным составляющим, в свою очередь вывести закономерности по кинетике реакций крекинга.

Еще одной базовой особенностью процесса гидрокрекинга на основе лицензии «Chevron» является проведение реакций гидрокрекинга при

высоком давлении – 16,2–18,0 МПа, при относительно умеренных температурах 390–450 °С, что необходимо отражать в термодинамической зависимости процесса, при этом не для всех псевдокомпонентов имеются данные по термодинамическим параметрам в справочной литературе.

После этапов подготовки базовых данных, термодинамических расчетов и кинетической модели процесса гидрокрекинга, наступит второй этап – этап компьютерного моделирования, результатом которого послужит модель процесса гидрокрекинга, которую необходимо адаптировать на реальные технологические условия и проверка её на адекватность воспроизведения данных.

Целесообразность моделирования данного процесса безусловно высока, поскольку в общем балансе нефтеперерабатывающего завода установка гидрокрекинга приносит до 40% прибыли предприятия, что неоспоримо означает важность проведения процесса в наиболее оптимальных условиях.

Список литературы

1. Анчита Х. *Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ. / Х. Анчита, Дж.*

Спейт; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384с.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ С УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ

А.А. Горбунова, Л.Н. Лоскутова, Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева
Научный руководитель – ассистент Г.Ю. Назарова

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

Каталитический крекинг направлен на производство высокооктановых компонентов бензина с высоким выходом (50% и более) и ценных непредельных газов. Групповой и фракционный состав сырья оказывают значительное влияние на показатели процесса каталитического крекинга наряду с технологическим режимом работы реактора и регенератора, типом и активностью катализаторов и др.

Цель работы заключается в исследовании влияния группового состава сырья на выход и качество продуктов с установки каталитического крекинга с применением математической модели процесса.

Для анализа группового состава сырья (фр. 350–560 °С). использовано жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение на силикагеле марки АСК (0,2–0,3 мм) по методике ВНИИ НП [2]. Десорбцией при помощи растворителей с различной полярностью последовательно извлечены парафиново-нафтенновые, ароматические углеводороды и смолы (сырье №1 – табл. 1).

Расчеты по модели выполнены для четырех типов сырья (таблица 1) при постоянных параметрах технологического режима.

В соответствии с рисунком 1, при переработке сырья №3 и 4 выход бензиновой фракции

Таблица 1.

Группа углеводородов	Содержание, % мас.			
	Сырье № 1	Сырье № 2	Сырье № 3	Сырье № 4
Насыщенные углеводороды (Сн)	56,2	61,2	70,4	72,5
Ароматические углеводороды (Са)	40,9	35,6	25,9	24,4
Смолы	2,9	3,2	3,7	3,1
Соотношение Сн/Са	1,3	1,6	2,4	2,6

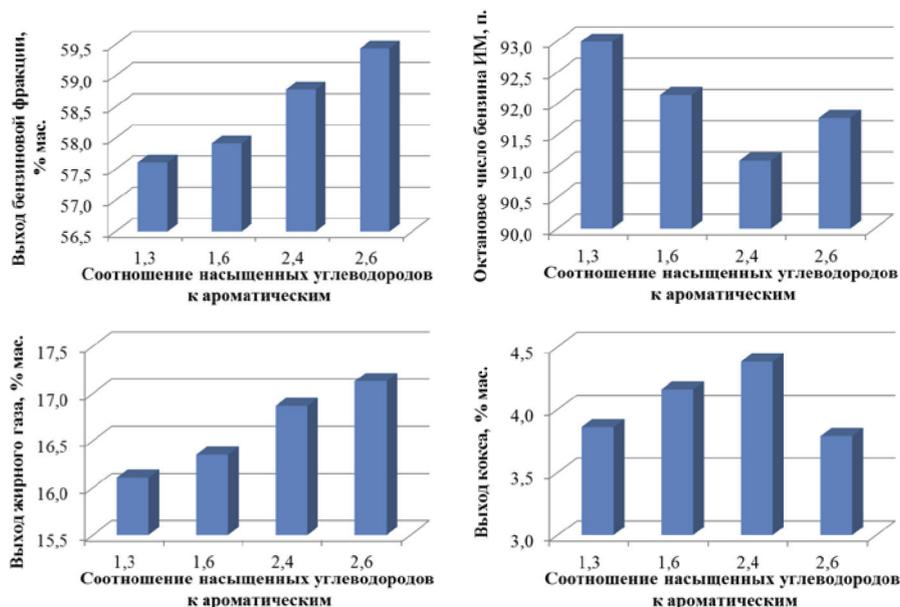


Рис. 1. Выход продуктов каталитического крекинга в зависимости от состава сырья

(58,8 и 59,4 % мас., ОЧИМ – 91,1 и 91,7 соответственно) и газа (16,9 и 17,1 % мас.) наибольший, что связано с высоким содержанием насыщенных углеводородов в сырье (70,4 и 72,5 % мас.), участвующих в реакциях крекинга и dealкилирования парафинов и нафтен, а также изомеризации.

При переработке сырья с повышенным содержанием ароматических углеводородов (40,9 и 35,6 % мас.) выход бензина ниже (57,6 и 57,9 % мас.), но выше его октановое число – 92,8 и 91,2 п., что связано высокими скоростями при протекании реакций dealкилирования ароматических углеводородов. Выход кокса при работе на таком сырье выше (3,86 и 4,16 % мас.), чем

при переработке сырья с высоким содержанием парафинов и нафтен (3,8 % мас.).

Наряду с высоким выходом бензина (58,8 % мас.) при работе на сырье № 3 (содержание насыщенных углеводородов в сырье – 70,4 % мас.) наблюдается высокий выход кокса – 4,4 % мас., что связано с повышенным содержанием смол в сырье крекинга, участвующих в реакциях конденсации и коксообразования при высоких температурах процесса.

Таким образом, при оптимизации режима работы реакторно-регенераторного блока каталитического крекинга, требуется учитывать групповой состав перерабатываемого сырья.

Список литературы

- Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2008. – 334с.
- Труды ВНИИ НП. Методы анализа, исследо-

ваний и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / под ред. Сониной Н.П., Дриацкой М.М., Гринэ М.М. – М.: 1984. – 289с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ C₃-C₄ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С.Н. Джалилова, Д.С. Мигачева

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Ерофеев

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

Целью данной работы являлось исследование влияния модифицирования высококремнеземного цеолита ZSM-5 и УФ-обработки цеолитсодержащих катализаторов на активность в процессе превращения низших алканов C₃-C₄ ПНГ в жидкие углеводороды.

Изучение влияния температуры позволило установить, что с ростом температуры реакции с 550 до 600 °С и объемной скорости подачи ПНГ 240 ч⁻¹ на Н-ЦКЕ-Г выход жидких продуктов повышается с 41,4 при 550 °С до 46,0% при 600 °С, а содержание газообразных углеводородов уменьшается с 58,6% при 550 °С до 54,0% при 600 °С (таблица). Степень превращения ПНГ (по пропану) с ростом температуры с 550 до 600 °С увеличивается с 88,4 до 98,1%. Среди жидких углеводородов преобладают ароматические соединения: бензол, толуол и ксилолы, выход бензола с ростом температуры процесса повышается с 18,2% при 550 °С до 32,2% при 600 °С. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПНГ преобладают, в основном, метан и этан, которые могут быть применены для топливных целей или в качестве исходного легкого углеводородного сырья для процессов

нефтехимии и газохимии. Их суммарный выход с ростом температуры процесса до 600 °С среди газообразных продуктов повышается до 76,9%. Введение 1% Ga₂O₃ в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса превращения ПНГ с 550 до 600 °С к значительному повышению выхода жидких продуктов с 55,9 до 60,1% по сравнению с Н-ЦКЕ-Г. Степень превращения низших алканов C₃-C₄ ПНГ с ростом температуры с 550 до 600 °С увеличивается с 75,8 до 93,6%, среди жидких продуктов преобладают ароматические углеводороды C₆-C₉. Введение 3% Ga₂O₃ в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса превращения ПНГ с 550 до 600 °С к дальнейшему повышению содержания жидких углеводородов с 57,1 до 64,2% по сравнению с Н-ЦКЕ-Г, а степень превращения ПНГ с ростом температуры с 550 до 600 °С увеличивается с 91,6 до 97,8%, среди жидких углеводородов преобладают арены C₆-C₉. Введение 5% Ga₂O₃ в цеолит Н-ЦКЕ-Г приводит с ростом температуры процесса превращения ПНГ с 550 до 600 °С к повышению степени превращения низших алканов C₃-C₄ с 79,2 до 87,8% и повышению содержания жидких углеводородов с

Таблица 1. Влияние температуры процесса на состав продуктов (мас. %) превращения ПНГ на ЦСК 240 ч⁻¹

T, °С	X, %	Газовая фаза, %	Компоненты газовой фазы, %		Жидкая фаза, %	Компоненты жидкой фазы, %			
			Алканы C ₁ -C ₄	Алкены C ₂ -C ₃		C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₁₀₊
Н-ЦКЕ-Г									
550	88,4	58,6	93,1	6,9	41,4	18,2	35,7	17,2	16,3
600	98,1	54,0	88,0	12,0	46,0	32,2	25,6	5,9	28,7
1% Ga ₂ O ₃ /Н-ЦКЕ-Г									
550	75,8	44,1	94,2	5,8	55,9	24,3	38,5	14,1	15,5
600	93,6	39,9	92,5	7,5	60,1	30,5	35,0	9,5	18,7
3% Ga ₂ O ₃ /Н-ЦКЕ-Г									
550	91,6	42,9	97,1	2,9	57,1	25,9	36,3	11,3	21,8
600	97,8	35,8	96,2	3,8	64,2	28,8	34,3	8,6	23,9
5% Ga ₂ O ₃ /Н-ЦКЕ-Г									
550	79,2	40,6	95,7	4,3	59,4	25,4	39,2	14,3	16,6
600	87,8	35,3	91,0	9,0	64,7	26,5	38,8	13,1	17,0

59,4 до 64,7% по сравнению с Н-ЦКЕ-Г.

Таким образом, из полученных катализаторов наибольшей активностью и селективностью в образовании аренов из ПНГ обладает катали-

затор 5% Ga₂O₃/95% Н-ЦКЕ-Г, максимальное содержание аренов на котором достигает 64,7% при 600 °С.

Список литературы

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия АН СССР. Сер. хим.– Москва, 1993.– №6.– С.1018–1028.
2. Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C₃–C₄ alkanes. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2008.– Vol.42.– №5.– P.550–555.

АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

А.А. Доброва, А.К. Ильчибаева

Научный руководитель – доцент Н.А. Руднев

Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, info@rusoil.net

Повышение степени использования вторичных топливно-энергетических ресурсов, максимально возможное использование рекуперации теплоты, оптимизация режимов работы технологических установок – одно из приоритетных направлений повышения эффективности энергосбережения нефтеперерабатывающих производств [1].

Основные возможности сокращения энергозатрат на НПЗ зависят от технологии нефтепереработки. Поэтому для достижения выраженного эффекта экономии в первую очередь требуется замена основного производственного оборудования. Большинство крупных компаний ведут или завершают модернизацию своих мощностей. Однако пока в эксплуатации остаются также и установки, запущенные в 50–60-х годах прошлого века [2].

Основной потенциал экономии энергоносителей скрывается в самом технологическом процессе, особенно в схеме рекуперации тепла [3].

В данной работе использовались такие программные обеспечения, как Aspen Hysys V8.8 и Aspen Exchanger Design and Rating V8.4 и программы Resource.

Теплообменная сеть (ТОС) представляет собой три параллельных ряда теплообменных аппаратов, соединенных последовательно. ТОС

существенно снижает нагрузку на печь, обеспечивая нагрев сырья до 200 °С.

Проект оптимизации системы рекуперации тепла существующей установки первичной переработки нефти АВТ проводился по следующей схеме:

1. Анализ имеющихся теплообменных оборудований на наличие дефектов, загрязнение патрубков и расчет остаточного ресурса.

2. Максимальное использование существующего теплообменного оборудования, вовлечение в сеть бездействующих аппаратов.

3. Расчет различных вариантов расположения тепловых потоков. Осуществление переобвязок на каждом потоке сырья, с учетом следующих правил:

- Правило соотношения потоковых теплоемкостей;
- Правило эвристической отметки;
- Правило разделения потоков.

Внедрение мероприятий по оптимизации позволяет получить следующие данные:

1. Экономия от снижения потребления топлива на атмосферной печи составит 1,05 Гкал/ч
2. Тепловая нагрузка ТОС повысится на 4,14%
3. Температура нефти на входе в атмосферную печь увеличится на 5–6 °С.

Список литературы

1. Ушаков В.Я. Потенциал энергосбережения и его реализация на предприятиях ТЭК.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015.– 283с.
2. Черкасов М. Экономия энергоресурсов при добыче и нефтепереработке // Oil&Gas Journal Russia, 2016.– Vol.III.– №12.– С.64–66.
3. Яцких Г., Трибелустов Р., Вахрушин П. Энергоэффективное проектирование // Oil&Gas Journal Russia, 2016.– Vol.III.– №12.– С.68–72.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА НА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

И.М. Долганов, 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

Вычисление констант фазового равновесия пар-жидкость многокомпонентных газов является центральной теоретической задачей исследования процессов конденсации и испарения реальных газовых смесей, необходимых при низкотемпературной сепарации газа. Расчет фазового равновесия пар-жидкость подразумевает определение компонентных составов обеих фаз в требуемой точке р-Т фазовой диаграммы.

Для вычисления констант фазового равновесия K_i используется метод последовательных приближений к решению математической задачи, состоящей из нескольких этапов:

1. Нахождение общей доли пара. Используя значения z_i и K_i , рассчитывается общая доля пара φ из уравнения Рашфорда-Райса:

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{1 + \varphi(K_i - 1)} = 0,$$

где n – количество компонентов в системе.

2. Нахождение мольных долей компонентов y_i и x_i для пара и жидкости:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \varphi(K_i - 1)}, \quad y_i = K_i \cdot x_i.$$

3. Нахождение коэффициентов сжимаемости Z_v и Z_l для пара и жидкости.

4. Нахождение коэффициентов летучести

Φ_v и Φ_l для пара и жидкости.

5. Находим константы фазового равновесия K_i по формуле:

$$K_i = \frac{\Phi_{li}}{\Phi_{vi}}$$

Таким образом, предложенный выше алгоритм расчета фазового равновесия пар-жидкость для многокомпонентных газов представлен в деталях, достаточных для составления расчетной подпрограммы. Результаты расчета на основе разработанного алгоритма достаточно достоверны.

В ходе работы: решили кубическое уравнение (СКР) для газовой $Z_v^3 - Z_v^2 + Z_v(A_v - B_v - B_v^2) - A_v B_v = 0$ и жидкой $Z_l^3 - Z_l^2 + Z_l(A_l - B_l - B_l^2) - A_l B_l = 0$ фаз; определили коэффициенты фугитивности и рассчитали константы фазового равновесия для газа и жидкости. Дальнейшими действиями будут написание программы в Delphi 7 и составление схемы низкотемпературной сепарации газа.

Такого рода программа незаменима в расчетах реальных процессов, происходящих в газовых сепараторах, в перфорированных зонах газоконденсатных скважин, в агрегатах газоперерабатывающих заводов, при расчете аварийных ситуаций на газотранспортной сети и т.п.

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 «Инжсехим», 2011.– Т.45.– №3.– 329–335с.
2. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа.– М.: Наука, 1968.
3. Википедия. Свободная энциклопедия // Кубическое уравнение. <https://ru.wikipedia.org/>

- wiki/Кубическое_уравнение.
4. Nasri Z., Binous H. *Applications of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State Using Mathematics // J. Chem. Eng. Japan, 2007. – Vol.40. – №6. – P.534.*
5. Peng D.Y., Robinson D.B. *A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fund., 1976. – Vol.15. – P.59.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

А.С. Дорошенко

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

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

Риформинг – один из ведущих процессов современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитический риформинг – это сложный химический процесс, который позволяет получить высокооктановые компоненты моторных топлив [1].

Эффективность процесса зависит от технологических параметров, таких как давление, температура, кратность циркуляции водородсодержащего газа и объемная скорость подачи сырья.

Одной из важнейших целей развития риформинга всегда являлось строительство установок с непрерывной регенерацией катализатора. Данная установка отличается от других традиционных схем тем, что обладает наибольшей продолжительной непрерывной работой, высоким выходом водорода и качеством получаемого риформата.

Целью работы являлось расчет и исследование разных режимов работы установки риформинга методом математического моделирования.

Также в ходе работы выполнены следующие задачи такие, как: расчет работы установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора; проанализировали степень влияния сырья на различные параметры установки.

Решение задач, которые возникают при эксплуатации современных технологических процессов,

невозможно без применения моделирующих программ. Данные моделирующие программы имеют высокую точность описания параметров технологических процессов, но также позволяют без значительных временных и материальных затрат проводить вычислительные эксперименты для этих процессов.

В данной работе исследования осуществлялись при помощи компьютерной моделирующей программы «Aktiv+C». В работе объектом исследования являлась установка каталитического риформинга Л-35/11-1000 ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» г. Омск.

Провели расчет, из которого видно, что каждый тип сырья имеет в своем составе разное содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Результаты расчета представлены в таблице 1.

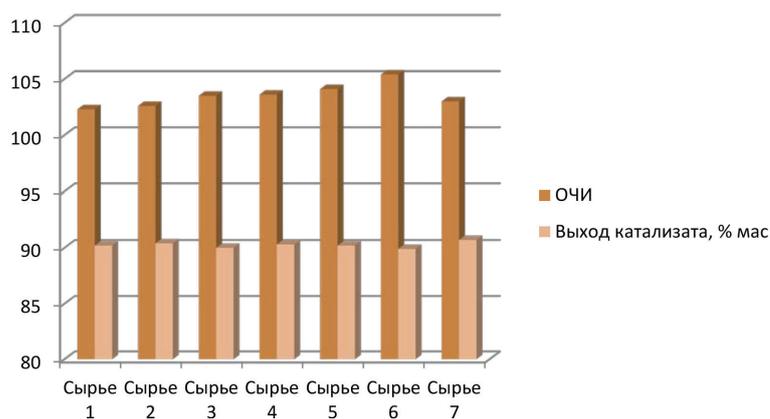


Рис. 1. Влияние состава сырья на выход катализатора и октановое число

Таблица 1. Состав исходного сырья в процессе риформинга

	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3	Сырье 4	Сырье 5	Сырье 6	Сырье 7
н-Пар/и-Пар в сырье	1,10	1,12	1,06	1,17	1,26	1,10	1,14
Парафины/(Нафтены+ Аром) в сырье	0,87	0,87	0,91	0,91	0,92	0,98	0,90

Также из нижеприведенного рисунка, можно сказать, что величина отношения парафины/ (нафтены+ароматические) в сырье, влияет на такие показатели, как октановое число и выход катализата. Наибольшее ОЧИ в сырье 6, а наи-

лучший выход катализата в 7 сырье.

Следовательно, приходим к такому выводу, что использование математической модели процесса и основанной на ней компьютерной программы, является очень удобным.

Список литературы

1. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Сидоров Г.М., Корякин В.А. Каталитический риформинг углеводородов / Под ред. Проф. Р.И.

Кузьминой.– Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2010.– 252с.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ АНТРАЦЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.М. Дюсекенов¹, Ж.С. Ахметкаримова¹, А.Т. Ордабаева¹,
Ж.Х. Мулдахметов¹, М.С. Остапенко²

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов

¹Институт органического синтеза и углехимии
Казахстан, г. Караганды, Dyusekenov-artan@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Нанесение каталитически активного компонента тонким слоем, с максимально равномерным распределением его на поверхности, обеспечивает уменьшение расходов активных металлов, дает увеличение активной поверхности при невысоком содержании активного агента. Структурно цеолиты являются сложными кристаллическими неорганическими полимерами, элементарными строительными блоками в которых являются тетраэдры AlO_4 и SiO_4 (атомы Al и Si принято идентифицировать как T атомы) связанные с друг с другом общим ионом кислорода. Каждый тетраэдр AlO_4 несет отрицательный заряд, компенсирующий вне каркасными катионами. Важно отметить, что согласно Ловенштейну [1–4], смежное расположение тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолитов невозможно из-за электростатического отталкивания отрицательных зарядов этих тетраэдров.

В качестве подложки катализаторов использовался один из наиболее современных сверхвысококремнезёмных синтетических цеолитов ZSM-5 с модулем Si/Al=50. По данным [5] цеолит ZSM-5 – $Na[AlSi_{96-n}O_{192}] \cdot 16H_2O$, (n=3–5), средний размер каналов $0,51 \times 0,56 - 0,51 \times 0,55$ (3D). Цеолит ZSM-5 (zeolite «Soconil Mobil») не содержит больших полостей. Он представляет собой трехмерную пористую структуру, состоящую из прямых каналов и связывающих их зигзагообразных каналов. Диаметр 10-членных

колец, являющихся сечениями прямых каналов цеолита ZSM-5, составляет 0,55 нм.

Для получения композитного железосодержащего катализатора сульфат железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяли в дистиллированной воде и добавили к синтетическому цеолиту, перемешивали в течение 60 минут при комнатной температуре и упарили на ротаторном испарителе. Получили цеолит с нанесенным сульфидом железа. Модифицирование полученного образца проводили в условиях термической обработки (при температуре $750^\circ C$, длительность 30 минут) с целью перевода металлов в оксидную форму. В ходе, которого происходит формирование каталитически активных центров, с образованием оксида железа (Fe_2O_3/ZSM).

Аналогично был получен композитный катализатор на основе кобальта импрегнированный на поверхность синтетического цеолита (CoO/ZSM).

Эксперименты гидрирования антрацена проводили в автоклаве высокого давления «CJF-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 4,0 МПа, нагревали до температуры $400^\circ C$ при скорости нагрева $10^\circ C$ в минуту. Продолжительность процесса составила 60 мин после достижения автоклавом рабочей темпе-

ратуры. В ходе исследования установлено, что в одинаковых условиях $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ и CoO/ZSM образуют состав продуктов реакции различный по соотношению компонентов. Так, при незначительной разнице в степени конверсии антрацена – 95,02% для $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ и 97,38% для CoO/ZSM , разница в содержании продуктов гидрогенолиза и гидрирования более заметна.

Таким образом, в ход проведения сравнительного анализа представленных продуктов

реакции полученных в процессе гидрирования линейного полиароматического соединения, антрацена, в присутствии цеолитного носителя, импрегнированных высокодисперсными железозо- и кобальтсодержащими добавками, можно констатировать, что синтезированные катализатор на основе кобальта проявляет высокую активность в процессах гидрирования, гидродеструкции объекта исследования.

Список литературы

1. Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК, 2015.– №3.– С.80–87.
2. Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Ма Фэн Юнь // Химия твердого топлива, 2016.– №5.– С.3– 8.
3. Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С. // Химия твердого топлива, 2015.– №3.– С.22–28.
4. Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З. // Известия НАН РК, 2015.– №1.– С.116–124.
5. Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. // Вестник КарГУ, 2013.– №1(69).– С.44–48.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОЭНТРОПИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В СХЕМЕ ПРОМЫСЛОВОЙ 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

В настоящее время наблюдаются проблемы технологии низкотемпературной сепарации при промышленной подготовке газа, связанные с падением пластового давления в процессе эксплуатации месторождений и невозможностью, в связи с этим, обеспечить низкие температуры на второй и третьей ступенях сепарации. Требуется внедрение в традиционную технологическую схему дополнительных стадий компремирования и изоэнтروпийного охлаждения с помощью турбодетандерных агрегатов (ТДА).

Поскольку для прогнозирования и оптимизации процессов первичной подготовки газа широко используют модернизирующие системы, разработка модели изоэнтропийной технологии включение ее в моделирующую систему промышленной подготовки газа, является актуальной задачей.

Нами рассмотрены различные подходы к расчету турбодетандерных агрегатов, обеспечивающих изоэнтропийную технологию [1, 2].

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:

По составу потока на входе в ТДА при соответствующих значениях температуры T_0 и давления P_0 определяется энтальпия газа входного потока:

$$I_0 = T_0 \cdot \sum_{j=1}^{12} (a_j + b_j \cdot T_0 + c_j \cdot T_0^2 + d_j \cdot T_0^3) \cdot 4,1887 \cdot C_j$$

где a_j , b_j , c_j , d_j – коэффициенты из уравнения мольного равновесия; C_j – концентрация газовой смеси.

По холодопроизводительности аппарата и коэффициенту, учитывающему внешние утечки, определяем действительный перепад энтальпии:

$$I = \frac{Q \cdot \mu_{\text{газа}}}{G \cdot 2\nu},$$

где Q – холодопроизводительность, кВт; $\mu_{\text{(газа)}}$ – вязкость газа, м²/с; G – массовый расход газа,

Таблица 1. Исходные данные для расчета

Состав газа	% моль	Давление газа на входе, P_0	4,78, МПа
Метан	85,181	Давление газа на выходе, P	6,61, МПа
Этан	4,246	Массовый расход газа, G	32,695, кг/с
Пропан	3,697	Температура на входе, T_0	20,6, °С
Изо-бутан	0,774	Холодопроизводительность, Q_0	23,112, кВт
Бутан	0,834		
Изо-пентаны	0,005	Коэффициент, учитывающий внешние утечки, $2v$	0,98
Пентан	0,168		
C_6+	0,356		
Диоксид углерода	0,725		
Азот	3,373		
Метанол	0,185		
Вода	0,456		

кг/с; $2v$ – коэффициент, учитывающий внешние утечки.

Далее определяется энтальпия газа выходного потока: $I_k = I_0 - I$.

По значениям давления P и энтальпии газа выходного потока I_k определяется температура

выходного потока газа.

Расчет по данному алгоритму показал удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными, что позволяет судить о возможности его использования в моделирующей системе промышленной подготовки газа.

Список литературы

1. *Оганесян А.В. Разработка метода расчета и проектирования водородных турбодетандеров с улучшенными эксплуатационными характеристиками.* – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2006. – 20с.
2. *Калашиников О.Д., Иванов Ю.В. Создание прикладного программного обеспечения в криогенной технике.* – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2010. – 111с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Е.В. Ефремова, М.М. Григорьева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.В. Ушева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, efremovae95@mail2000.ru

Синтез Фишера-Тропша является процессом переработки разнообразного углеводородного сырья с целью получения углеводородных продуктов [1, 2].

Актуальность и востребованность синтеза Фишера-Тропша, в настоящее время обусловлена поиском альтернативных источников топлива, большими запасами угля и биовозобновляемого сырья.

В настоящее время на кафедре ХТТ и ХК разработаны катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе ультрадисперсных по-

рошков (УДП) железа и проведены кинетические исследования.

Целью данной работы является моделирование кинетики синтеза Фишера-Тропша с учетом температурной зависимости образования продуктов синтеза.

Результаты экспериментальных исследований, которые проводились на каталитической лабораторной установке при следующих условиях: давление 1,1 МПа, расход 300 мл/мин, соотношение $CO:H_2 = 1:2$ и варьировании температуры в интервале от 250 до 270 °С, пред-

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Компонент	Парафины	Изо-парафины	Олефины	Нафтены	Ароматические углеводороды
Эксперимент	39,9	24,1	19,9	7,5	8,0
Расчет	40,7	24,3	20,5	7,2	6,1

ставлены на рис. 1.

Как следует из полученной зависимости, содержание парафинов с повышением температуры увеличивается, так же себя ведут и изо-парафины. Содержание нафтенов и ароматических углеводородов уменьшается, а олефинов вначале возрастает, затем снижается (рис. 1), что свидетельствует о том, что данные соединения являются промежуточными веществами.

Разработанная нами кинетическая модель описывает образование как групповых, так и индивидуальных компонентов синтеза и позволяет исследовать влияние различных параметров [2]. На основании полученных экспериментальных данных были уточнены значения кинетических параметров для таких групп компонентов, как изо-парафины, нафтены и ароматические углеводороды.

Результаты расчетов с применением кинетической модели ($T=260^\circ\text{C}$) показали удов-

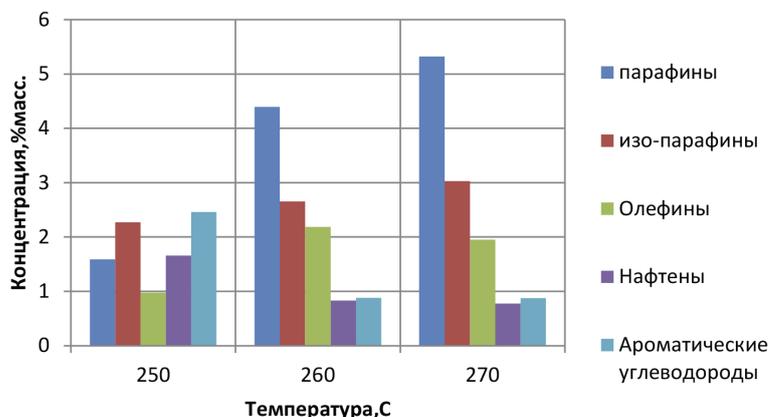


Рис. 1. Зависимость состава продуктов синтеза Фишера-Тропша от температуры

летворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных (табл. 1), средняя погрешность не превышает 7%.

Следовательно, разработанная кинетическая модель позволяет исследовать влияние температуры на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе.

Список литературы

1. *Альтернативные моторные топлива: учебное пособие/ А.Л. Лапидус [и др.]; Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина (РГУ Нефти и Газы): учебное пособие.– Москва: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008.– 287с.: ил.– Высшее нефтегазовое образование.– Библиогр.: С.269–285.*
2. *Ефремова Е.В., Григорьева М.М. Разработка кинетической модели синтеза органических соединений из CO и H₂ / Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Химия (Томск, 17 – 20 мая 2016 г.).– Томск: Издательство ТПУ, 2016.– Химия.– С.341.*

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К АНАЛИЗУ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ – ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.Г. Жатухаев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.Ф. Рохина

Иркутский Государственный Университет

664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса 1, zhjohn@mail.ru; carbon@chem.isu.ru

Дизельное топливо в настоящее время широко используется при эксплуатации, как легкового, так и грузового транспорта. Особое значение

имеют такие характеристики, как содержание алканов нормального строения и ароматических углеводородов. Требования к автомобильным и

авиационным бензинам, дизельному, судовому и т.д. топливам жестко прописаны в технологических регламентах. Особое внимание уделяется показателям низкотемпературных характеристик, которые наиболее важны при использовании различных видов топлив в северных районах России.

Эксплуатационно-технические требования к дизельным топливам:

- бесперебойная подача топлива как из бака к топливной аппаратуре, так и в цилиндры двигателя;
- надежная воспламеняемость, мягкая работа двигателя, полное сгорание без образования сажи и особо токсичных и канцерогенных продуктов в отработавших газах;
- минимальное образование нагара и отложений в зоне распылителей форсунок и в камере сгорания;
- минимальная коррозионная активность;
- стабильность при длительном хранении и транспортировке;
- невысокая токсичность;

В качестве объекта исследования нами использовалось дизельное топливо, вырабатываемое на заводах АНХК г. Ангарск. Для изучения группового состава дизельных топлив применены ряд хроматографических методов (АЖКХ, аналитическая ТСХ и, препаративная ТСХ) в комплексе со спектральными методами. Для исходного топлива применяли метод АЖКХ (Адсорбционная жидкостная колоночная хроматография), а в качестве неподвижных фаз использовали полярные адсорбенты (оксид алюминия и силикагель L) для предварительного разделения поликомпонентной смеси органических соединений (дизельных топлив) на отдельные группы в соответствии с их адсорбционными свойствами. Для контроля эффективности использовали аналитическую ТСХ и определяли показатели преломления хроматографических элюатов.

Аналитическая ТСХ наиболее доступный и

достаточно дешевый метод количественного и полуколичественного всех классов соединений. Проведенные ранее работы показали, что для исследования углеводородных смесей (исходные нефти, бензины и т.д.) эффективны пластины «Silufol» [1–3].

В настоящее время в аналитической ТСХ применяют «Sorbfil», который отличается высокой механической прочностью и химической стойкостью, а также их можно регенерировать. Нами были опробованы оба вида пластин для исследования гексановых, бенольных и ацетоновых элюатов дизельного топлива после его разделения методом АЖКХ. Исследования показали, что оптимальными системами растворителей для гексановых и бенольных элюатов является система 9:1 (гексан:бензол), а для ацетоновых 4:1 (гексан:бензол).

Из данных ТСХ и АЖКХ следует, что гексановые элюаты представлены преимущественно алканами и алкиларенами; бенольные элюаты состоят из аренов разнообразной структуры. Для уточнения их состава использовали препаративную ТСХ на пластинах «Sorbfil» и «Silufol». На линию старта в виде сплошной полосы наносили исследуемое вещество. После хроматографирования и проявления в УФ, выбранные полосы, соответствующие определенным соединениям по показателям R_f , вырезали и определяли их содержание. При сопоставлении полученных данных установлено, что на пластинах «Silufol» разделение протекает более эффективно. На пластинах «Sorbfil» можно получить удовлетворительные результаты, но производительность этих пластин ниже.

Данные полученные различными хроматографическими методами хорошо согласуются с данными ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Проведенные исследования показали, что сочетание хроматографических и спектральных методов эффективно для определения состава поликомпонентной смесей органических соединений, таких как, например, дизельное топливо и другие нефтепродукты.

Список литературы

1. Бурькин М.Б., Рохина Е.Ф., Применение адсорбционных хроматографий к анализу верхнеконской нефти // *Материалы II Всероссийской научной конференции, Красноярск, 2010.* – С.7680.
2. Бурькин М.Б., Рохина Е.Ф., Исследование углеводородного состава Верхнеконской нефти хроматографическими методами // *Вестник ИрГТУ.– Иркутск, 2013.– №11(82).* – С.244–248.

АНАЛИЗ МОНИТОРИНГОВЫХ ДАННЫХ РАБОТЫ КОЛОННЫ СТАБИЛИЗАЦИИ НА УСТАНОВКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

И.В. Зырянова, Н.С. Белинская, Е.В. Францина
Научный руководитель – к.т.н., ассистент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 0909ziv@mail.ru

Сероводородная коррозия – причина разрушения при работе оборудования в широком диапазоне сред и условий [1]. Сероводород может образовываться в результате термического и каталитического превращения сероорганических соединений, углерода, сероуглерода. Борьба с коррозией позволяет продлить срок службы нефтеперерабатывающего оборудования, сократить затраты на его ремонт и значительно улучшить технико-экономические показатели переработки нефти [2].

На стадии стабилизации процесса депарафинизации увеличивается риск коррозии верха ректификационной колонны разделения конечных продуктов.

Целью работы является обработка данных мониторинга до и после переобвязки стабилизационной колонны.

В результате наблюдения и регистрации параметров установки депарафинизации выявлена зависимость процентного содержания H_2S в стабильном бензине от расхода орошения и подаваемого стабильного бензина в нижнюю часть колонны.

На рисунке 1 показано, что после модернизации расход рециркулирующего стабильного бензина в нижнюю часть колонны вырос с 2,2–4,20 до 17,0–22,0 м³/ч. В свою очередь это повлекло за собой уменьшение содержания H_2S в стабильном бензине с 0,0009–0,0015 до 0,0004–0,0008 % мас.

До переобвязки было выявлено: 1) Изменяя расход стабильного бензина в пределах 3,5–3,8 м³/ч и принимая расход орошения равным 76 м³/ч, содержание H_2S в стабильном бензине варьируется в следующем диапазоне 0,0009–0,0014 % мас. 2) От расхода орошения зависит присутствие H_2S в стабильном бензине. Так, если расход стабильного бензина постоянен и равен 4,2 м³/ч, то содержание сероводорода бу-

дет изменяться в диапазоне 0,0009–0,0014 % мас. при расходе орошения 71 и 72 м³/ч соответственно.

Та же самая зависимость фиксируется и при работе установки после изменения направления подачи стабильного бензина сразу в стабилизационную колонну, а не через печь. Если, расход орошения 78 м³/ч, то содержание H_2S в стабильном бензине варьируется от 0,0006 до 0,0008 % мас. (расход стабильного бензина изменяется от 20 до 22 м³/ч). При не изменяющемся расходе рециркулирующего стабильного бензина, равном 22 м³/ч, содержание сероводорода изменяется в пределах 0,0005–0,0006 % мас. при расходе орошения 78 и 81 м³/ч соответственно.

Проведенный анализ подтверждает, что повышением расхода орошения и совершенствованием схемы направления потоков в колонну путем возврата части стабильного бензина с блока ректификации в низ колонны стабилизации можно добиться значительного снижения содержания сероводорода в стабильном бензине. Вследствие чего повышается коррозионная безопасность продукта и ресурсоэффективность установки каталитической депарафинизации.

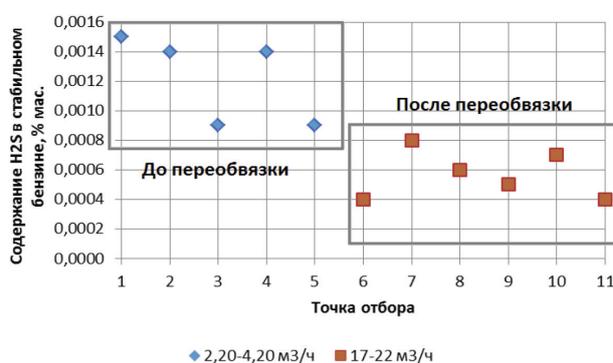


Рис. 1. Зависимость содержания H_2S в стабильном бензине от расхода стабильного бензина вследствие переобвязки колонны

Список литературы

1. Синютин С.Е., Вигдрович В.И. Современное состояние и проблемы сероводородной коррозии металлов в растворах электролитов / Вестник ТГУ 2002. – Т.7. – №3. – С.319–328.
2. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. – М.: ФГУП Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 312с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ НА ПНХЗ

Р.М. Ильчубаева, В.А. Чузлов, Г.Ж. Сейтенова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

В послании Президента Республики Казахстана народу «Стратегия Казахстана до 2030 года» развитие нефтегазового сектора отнесено к важнейшим этапам экономического роста государства. В данном послании главное место в энергетической политике отводится вопросу повышения эффективности добычи и использования нефтегазовых богатств [1].

Основной проблемой, которая стоит перед промышленностью в нефтепереработке на данном этапе её развития, является повышение энергоэффективности переработки нефти и качества выпускаемых нефтепродуктов. Для решения вышеуказанной проблемы основная роль отводится оптимизации процесса приготовления товарных бензинов, который является конечным и наиболее важным в получении качественных и количественных показателей товарной продукции [2].

Один из таких процессов – изомеризация, наиболее экологически и экономически выгодный процесс повышения октанового числа [3].

Интеллектуальные системы технологических процессов являются путем к решению поставленной проблемы. Они позволяют рассчитать оптимальное соотношение компонентов, для достижения максимального выхода продукта и повышения его качества [4].

В настоящее время на Павлодарском Нефтехимическом заводе (АО «ПНХЗ») устанавливается комбинированная установка изомеризации и сплиттер нефти предназначена для получения высокооктанового компонента бензина – товарного изомеризата.

Установка изомеризации (лицензионный процесс компании UOP) имеет производительность – 570 тыс. тонн в год. Сырьем для получе-

ния данной продукции является легкий гидроочищенный бензин от сплитернафты.

Исходным сырьем является Западно-Сибирская нефть со следующими показателями:

- групповой состав: парафины – 79,1 об. %;
- нафтеновые углеводороды – 20,1 об. %;
- ароматические углеводороды – 0,8 об. %;
- октановое число: по моторному методу – 65;
- по исследовательскому методу – 67;
- упругость паров по Рейду – 86,7 кПа.

На программе математического моделирования Izom 1 рассчитан изомеризат (за один проход). Продукт на выходе с установки имеет следующие характеристики:

- групповой состав: н-парафины – 9,43 % масс;
- изо-парафины – 78,54 % масс;
- нафтеновые углеводороды – 11,09 % масс;
- ароматические углеводороды – 0,9 % масс;
- октановое число: по моторному методу – 84,69;
- по исследовательскому методу – 87,69.

Сера, олефины в продукте отсутствуют. Содержание бензола составляет 0,9 % масс.

Таким образом, октановое число возросло на 19,6 пунктов по моторному методу, и на 20,6 по исследовательскому. Содержание нафтеновых углеводородов снизилось на 9 %.

Математическая модель процесса изомеризации позволила рассчитать состав продукта, в зависимости от характеристики исходного сырья. Данный аспект имеет огромное значение при выпуске товарных бензинов, которые должны соответствовать международным стандартам.

Список литературы

1. Стратегия государственного развития РК «Казахстан-2030», 1997 г.
2. Фан Ф. Дисс. Оптимизация процесса приготовления автомобильных бензинов на основе учета углеводородного состава парафинистых нефтей месторождений Вьетнама, канд.тех.наук.– Томск: ТПУ, 2013.– 133.
3. Чузлов В.А., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д. Оптимизация состава перерабатываемого сырья на установках каталитического риформинга бензинов и изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели «HYSYS IZOMER ACTIV» / Международный научно-исследовательский журнал.– Екатеринбург, 2013.– №7.– С.54–60.
4. Viacheslav A. Chuzlov, Nikita V. Chekantsev, Emilia D. Ivanchina Development of Complex Mathematical Model of Light Naphtha Isomerization and Rectification Processes / Procedia Chemistry, 2014.– P.236–243.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

А.М. Карпова, Ч.А. Батоева

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

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

Требования к качеству моторных топлив постоянно ужесточаются, что вызывает необходимость использования модификаторов эксплуатационных и технических свойств моторных топлив. Методы расчета и прогнозирования свойств позволяют сократить время и затраты на получение топлив требуемого качества.

Целью работы было создание методов расчета октанового числа бензинов различного состава, в т.ч. и с октаноповышающими добавками.

Авторы выполнили экспериментальное и теоретическое исследование свойств прямогонных бензинов и смесей бензиновых фракций с октаноповышающими добавками.

Был выполнен анализ связи свойств и структуры индивидуальных углеводородов и оксиге-

натов, разработаны методы расчета октановых чисел, основанные на корреляциях «структура-свойство».

По результатам экспериментальных и теоретических исследований предложены формулы для расчета октановых чисел прямогонных бензинов, часть расчетов представлена в таблице 1.

Известно, что октановые числа чистых оксигенатов и их октановые числа смешения существенно различаются, причем могут варьироваться в широких пределах для одного и того же соединения, что затрудняет прогноз качества получаемых смесей [1].

Авторами установлена связь октановых чисел смешения для ряда оксигенатов с их концентрацией и октановыми числами углеводородных компонентов бензина. Результаты для

Таблица 1. Результаты расчета для проб прямогонного бензинового дистиллята

Показатель	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
ЦЧ	31,89	32,68	30,92	33,42
ОЧМ=(105,9–ЦЧ)/0,94	78,73	77,9	79,77	77,11
ОЧМ экспериментальное	78	78	78	78
Дабс.	0,73	0,10	1,77	0,89

Таблица 2. Результаты расчета для проб прямогонного бензина с МТБЭ

Показатель	Бензин + 8 % МТБЭ	Бензин + 12 % МТБЭ	Бензин + 15 % МТБЭ
ОЧМ смешения эксп.	203,8	189,6	182,1
ОЧМ смешения расч.	202,9	190,4	183,5
Дабс.	0,86	0,80	1,41

метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) представлены в таблице 2.

Представленные результаты доказывают

высокую адекватность предложенных методов и целесообразность их использования на практике.

Список литературы

1. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа.* – Уфа: Гилем, 2002. – 672с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

О.А. Касьянова, И.М. Долганов
 Научный руководитель – доцент И.М. Долганов

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

На нефтеперерабатывающих заводах присутствует процесс компаундирования компонентов товарных. Благодаря процессу компаундирования товарных бензинов получают высокооктановый бензин, соответствующий требованиям, располагая при этом экономически выгодным условиям.

Ведётся поиск путей совершенствования технологии данного процесса для повышения бензинного качества. С помощью экспериментальных способов и математических методов это решается. Неаддитивностью ряда физико-химических свойств компонентов смесей процесс оптимизации усложняется [1].

В данной работе была использована математическая модель расчета октановых чисел на основе межмолекулярных взаимодействий компонентов в бензиновой смеси. Математическая модель программно реализована в виде компьютерной моделирующей системы «Compaunding». Данная модель используется в целях оптимизации рецептур товарных бензинов товарного ка-

чества [2].

Цель данной научной работы заключается в том, чтобы согласно стандарту Евро-5, используя оптимизированную рецептуру бензина Премиум-95, проанализировать влияние ароматики и бензола на каждый поток, актуализировать стоимость бензина, при этом необходимо максимально приблизить характеристики бензинов к стандарту и снизить общую стоимость готовой продукции.

Таблица 1. Соотношение потоков компонентов бензиновых смесей и процентного содержания ароматики

Исследовательский метод			
ароматика	50	60	80
очи	94,79	95	95,33
ОЧМ	87,41	87,55	87,85
ДНП	65,01	64,7	64,07
вязкость	41,15	41,27	41,51
плотность	730,13	730,89	732,42

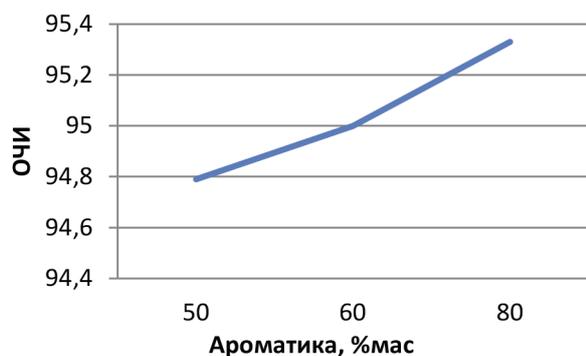


Рис. 1. Влияние ароматики на октановое число

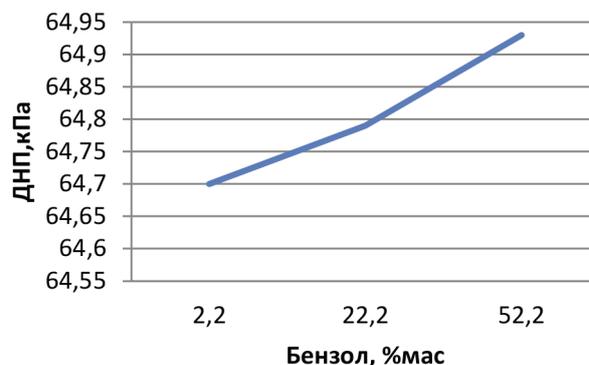


Рис. 2. Влияние процентного содержания бензола на ДНП

Используя рецептуру бензинов и поваривая процентное содержание каждого из потоков, было выявлено влияние ароматики на пото-

ки бензина (рис. 1, 2). Актуализировав цены на сырье для каждого из потока, была рассчитана прибыль от реализации равная 16023,9385 руб/т.

Список литературы

1. Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг, Ф. Фан. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политехнического университета, 2011. – Т.318. – №3.
2. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы / Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. – Томск: STT, 2000. – 192с.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СМЕСИ ГУДРОНА И ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В АТМОСФЕРЕ КОКСОВОГО ГАЗА

С.В. Ким¹, Г.Г. Байкенова², М.И. Байкенов¹
Научный руководитель – д.х.н. М.И. Байкенов

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза
100009, Казахстан, г. Караганда, ул. Академическая 9, vanquishV8@mail.ru

Постоянный рост экономических и экологических требований к процессам переработки нефтепродуктов требует разработки новых эффективных методов [1]. Наибольшую трудность в процессах переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО), представляет переработка гудронов. Гудроны с высоким содержанием смол являются ценным сырьем для получения моторных топлив [1, 3].

В работе представлены результаты исследований по термохимической переработке смеси гудрона и первичной каменноугольной смолы (ПКС) в атмосфере восстановительного газа. Работа в данном направлении представляет большой интерес для стран, обладающих значительными запасами нефти и каменного угля.

Процесс проводили в автоклаве при атмосфере коксового газа при температуре 425 °С, давлении 30 атмосфер и продолжительности процесса 60 минут. Сырьем для процесса гидрогенизации послужила смесь гудрона Павлодарского НПЗ и ПКС с Шубаркольского угольного разреза. Для проведения исследований было отобрано 3 пробы по 3 мл каждая. Проба №1 представляла смесь гудрона и ПКС, проба №2 – гудрон, проба №3 – ПКС. Результаты экспериментов показали, что после проведения процесса гидрогенизации и выпаривания растворителя

в пробе №1 было получено самое большое количество гидрогенизата в размере 2,4 г. Степень конверсии сырья в пробе №1 составила 80%, в пробе №2 – 73,3% и в пробе №3 – 70%.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что при добавлении в ПКС в количестве 11–14% выход суммы светлых фракций составляет 42,4%. Дальнейшее увеличение количества вводимой ПКС приводит к уменьшению выхода светлых дистиллятов. Поэтому оптимальное содержание ПКС в смеси гудрона и ПКС составило 11–14%.

Анализ хромато-масс-спектрометрии показал, что под воздействием гидрогенизационных факторов происходит генерация легких углеводородов, n-алканов и олефинов, которые в исходном образце практически отсутствуют. В продуктах гидрогенизации смеси ТНО и ПКС присутствуют в значительном количестве более легкие углеводороды, в том числе алканы, олефины и циклоалканы. Содержание продуктов гидрогенизации ТНО и ПКС приходится 25,81%, на содержание продуктов гидрогенизата 74,19%.

В продукте гидрогенизации смеси число компонентов значительно больше. Содержание 1,3-гексадиена – 19,1%. Присутствует большое количество алканов гомологического ряда. Аро-

матические углеводороды представлены такими соединениями как бензол, ксилол, толуол, нафталин и их алкилпроизводными. Содержание кислород- и азотсодержащих соединений крайне мало.

Преобладающие классы углеводородов после гидрогенизации смеси ТНО и ПКС: алканы – 35,42%; гетероатомные соединения – 34,32%; диены – 21,72%; ароматические углеводороды – 8,54%.

Результаты проведенных исследований по-

Список литературы

1. Юсевич А.И., Грушова Е.И., Тимошкина М.А., Прокопчук Н.Р. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2008. – Е1. – №4. – С.52–57.
2. Герасимов А.М., Гарабаджиу А.В., Сыроежко А.М. и др. Совместная термохимическая переработка твердых горючих ископаемых в смесях с углеродсодержащими отходами и нефтяными остатками // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет), 2013. – 19(45). – С.42–48.
3. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М. и др. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия, 2011. – Т.51. – №1. – С.33–39.

АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УСТАНОВКЕ РИФОРМИНГА АО «АЧИНСКОГО НПЗ ВНК»

М.Д. Кириллова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.С. Чернякова

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

Каталитический риформинг бензинов – это один из ключевых процессов на нефтеперерабатывающем заводе по производству высокооктанового компонента автомобильных бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов. Эффективность данного процесса обеспечивается оптимальными технологическими условиями и применяемым катализатором.

Установка каталитического риформинга ЛК-6Ус мощностью 1 млн. тонн в год является одним из самых значимых объектов на Ачинском НПЗ. Стабильность работы данной установки определяет производительность установок изомеризации, гидроочистки дизельного топлива, ГФУ. Осенью 2014 г. на данной установке была произведена замена катализатора риформинга R-98 фирмы UOP, выработавшего свой срок эксплуатации (7 лет) и хорошо зарекомендовавшего себя, на отечественную композицию катализаторов в шариковой форме РБ-33У/РБ-44У марка

казывают, что процесс гидрогенизации смеси ТНО и ПКС гораздо выгодней гидрогенизации ТНО и ПКС по отдельности. В продукте гидрогенизации смеси число насыщенных компонентов значительно больше. Установлено, что при гидрогенизации смеси ТНО и ПКС происходит полная деструкция асфальтенов. Таким образом, добавка ПКС в сырье способствует повышению конверсии и получению насыщенных углеводородов.

Ш изготовленные на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза (г. Ангарск).

По основным показателям работы комбинация катализаторов РБ-33У/РБ-44У марки Ш не уступает R-98 [1, 2]:

1. Октановое число стабильного риформата:

- по исследовательскому методу, не менее 98 пунктов;
- по моторному методу, не менее 87 пунктов;

2. Выход стабильного риформата, % масс., не менее 88,0;

3. Выход водорода, % масс., не менее 2,6.

Фактические характеристики работы катализатора на установке несколько отличаются от гарантийных показателей, заявленные фирмой разработчиками. Поэтому существует необходимость в проведении дополнительных исследований по оценке эксплуатации катализатора в

Таблица 1. Показатели работы установки каталитического риформинга

Показатели	АО «Ачинский НПЗ ВНК» ЛК-6Ус	
	Р-98	РБ-33У/РБ-44У марки Ш
Марка катализатора	Р-98	РБ-33У/РБ-44У марки Ш
Давление, МПа	2,54	2,40
Кратность циркуляции, нм ³ /м ³	1100	1280
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,43–1,48	1,3
Температура входа, °С	492	474
Октановое число по ИМ (эксп./расч.)	93,0–97,0/92,0–96,0	92,3–95,0/89,0–92,0
Выход стабильного риформата, % масс. (эксп./расч.)	82,3–85,4/82,0–87,1	82,5–89,1/89,0–91,5
Концентрация водорода, % об.	73,7–75,6	87,2

реальных условиях.

Исследования проводились с помощью компьютерно-моделирующей системы, в основе которой лежат физико-химические закономерности процесса.

Полученные результаты исследования подтвердили заявленные высокие эксплуатационные показатели активности и селективности катализаторов сферической формы РБ-33У/РБ-44У марки Ш (таблица 1).

Сравнивая показатели работы данных катализаторов, можно сделать вывод о том, что ра-

бота установки риформинга Ачинского НПЗ на катализаторе отечественного производства мало отличается от ее работы на зарубежном катализаторе, за исключением качества получаемого продукта.

Проведенные исследования показали, что применение комбинации катализаторов серии РБ позволило обеспечить стабильную работу установки, также снизить температуру входа с 492 °С до 474 °С, однако следует проводить дополнительные исследования по повышению октанового числа риформата.

Список литературы

1. Крачилов К.Д., Тишкина О.Б., Ёлиин А.И., Кузора И.Е., Гурдин В.И. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2012.– №3.– С.3–11.
2. Гурдин В.И., Коваленко М.В., Красий Б.В.,

Можайко В.Н., Сорокин И.И. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2016.– №10.– С.11–14.

РАСЧЕТ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ С УЧЕТОМ НЕАДДИТИВНОСТИ ДАННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

М.С. Костень, М.В. Киргина

Научный руководитель – к.т.н. ассистент М.В. Киргина

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

Согласно правительственной программе к 2020 году доля моторных топлив экологического Класса 5 в общем объеме производства должна составить не ниже 90,8% [1]. Таким образом, актуальным остается вопрос предварительного и прогнозного расчета свойств товарных бензинов для оптимизации рецептур смешения и, как следствие, улучшения свойств продукции и повышения эффективности производства.

Одним из основных свойств автомобильных бензинов является октановое число (ОЧ), определяемое по исследовательскому и моторному

методам (ОЧИ и ОЧМ соответственно). Главная сложность расчета октанового числа моторного топлива заключается в неаддитивности данной величины.

В данной работе представлен сравнительный анализ ОЧИ и ОЧМ автомобильных бензинов рассчитанных по аддитивной формуле и рассчитанных с учетом неаддитивности с результатами экспериментального определения октанового числа.

Неаддитивный расчет проводился с использованием программного комплекса

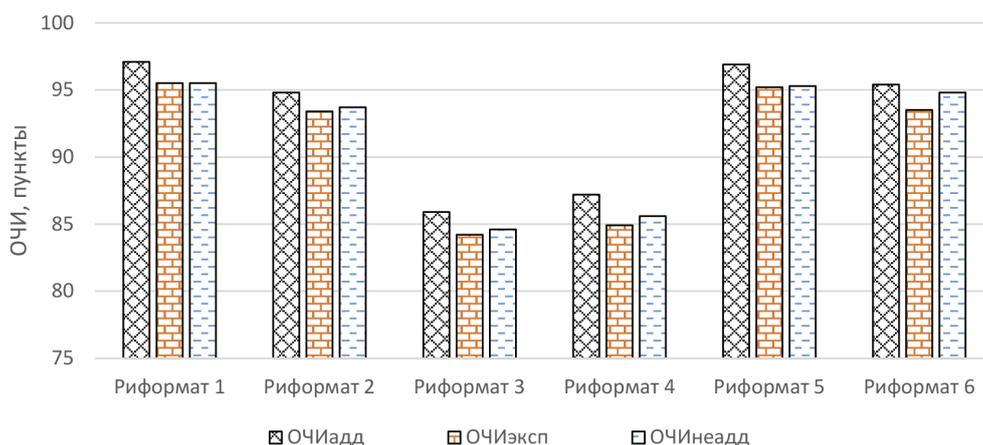


Рис. 1. Сравнение результатов расчета ОЧИ риформатов

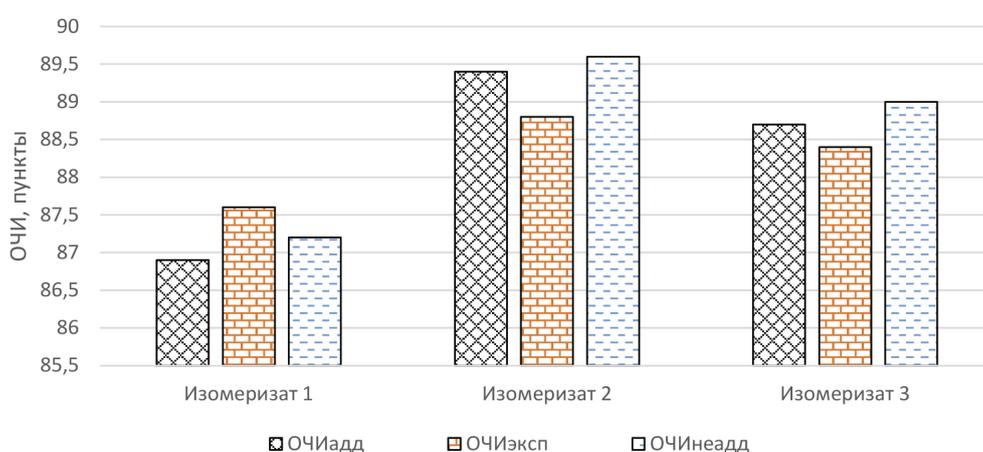


Рис. 2. Сравнение результатов расчета ОЧИ изомеризатов

«Compounding» (разработка кафедры ХТТ и ХК ИПР ТПУ), в основу которого положена модель расчета октановых чисел углеводородных потоков с учетом неаддитивности (при расчете учитываются межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси). В ходе работы был произведен расчет ОЧИ и ОЧМ компонентов моторных топлив (риформата и изомеризата).

Анализ результатов расчета показал, что погрешность неаддитивного метода расчета ОЧИ относительно эксперимента не превышает 0,7 пункта (при средней погрешности 0,4 пункта), для ОЧМ – не превышает 1 пункта (при средней погрешности 0,4 пункта). В то время как, метод аддитивного расчета дает погрешность в

среднем для ОЧИ – 1,4 пункта; для ОЧМ – 1,6 пункта. Что говорит, во-первых, об адекватности предлагаемого неаддитивного метода расчета, а во-вторых, о его повышенной точности относительно аддитивного метода.

Графическая интерпретация сравнительного анализа представлена на рисунках 1 и 2.

Из результатов расчета так же можно сделать вывод, что для риформатов величина ОЧИ, рассчитанного по аддитивному методу превосходит значение ОЧИ, рассчитанного неаддитивно, а для изомеризатов наблюдается обратная ситуация. Вероятнее всего, это связано с различиями в строении молекул основных углеводородов, входящих в состав изомеризата и риформата.

Список литературы

1. Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Энергоэффективность и развитие энергетики»: поста-

новление Правительства РФ от 15.04.2014 №321 (ред. от 30.11.2016) // Собрание законодательства, 2014.– №18.– С.2167.

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА СЕРЫ НА СЖИГАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА

А.А. Крутей, И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина
Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

За последние десятилетия значительно возросло потребление синтетических моющих веществ (СМВ). Данная тенденция обусловлена в первую очередь тем, что СМВ нашли свое повсеместное применение, начиная от промышленных предприятий и заканчивая использованием в быту. Основу большинства применяемых СМВ в настоящее время составляют поверхностно-активные вещества имеющие общее название – линейные алкилбензолсульфонокислоты (ЛАБСК). Данное вещество в основном полу-

чают путем взаимодействия серного ангидрида с линейным алкилбензолом (ЛАБ). В процессе получения ЛАБСК используется технология с применением пленочного реактора, где непосредственно и происходит взаимодействие исходного сырья.

Целью данной работы стала моделирование оптимального процесса подачи серы в технологии ЛАБСК и выработка рекомендаций по оптимизации с целью получения алкилбензолсульфонокислоты высокого качества (содержание ЛАБСК

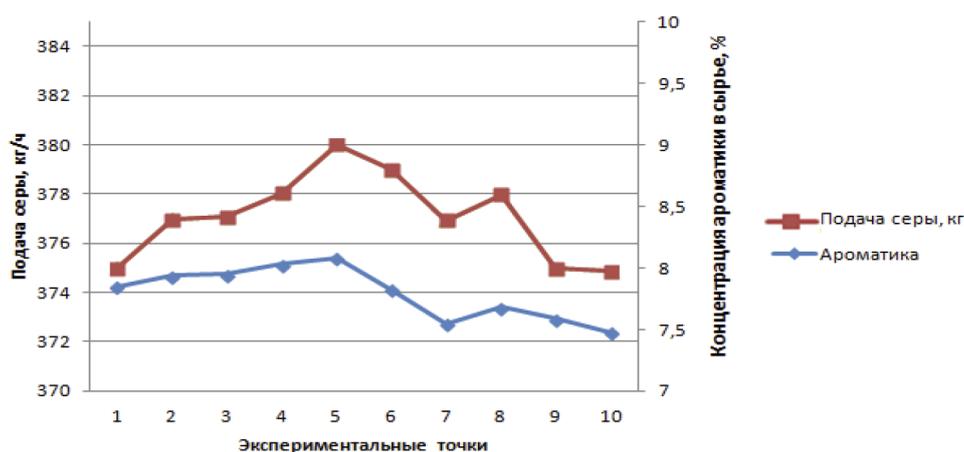


Рис. 1. Динамика изменения подачи серы на сжигания от содержания ароматических соединений в сырье

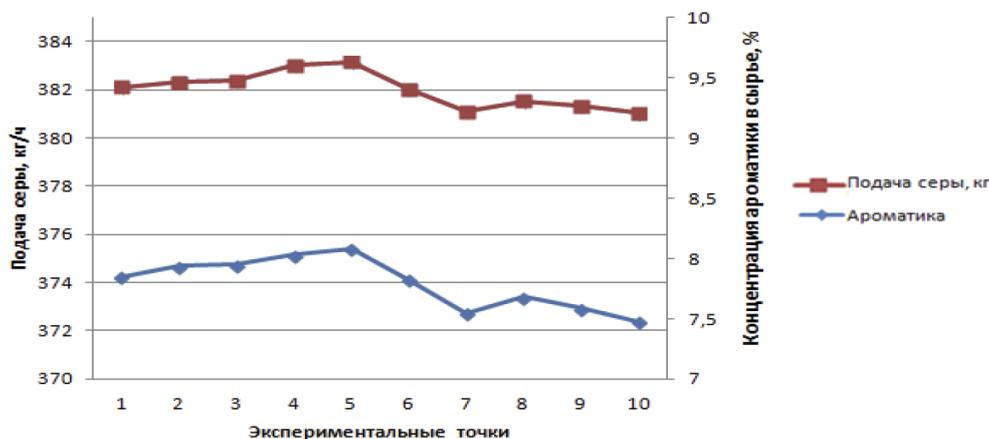


Рис. 2. Динамика изменения оптимальной подачи серы на сжигания от содержания ароматических соединений в сырье

не менее 96 % масс., содержание несulfурируемых соединений не более 2 % масс.), на основе прикладного использования разработанной математической модели процесса сульфирования ЛАБ. В основу исследований лег анализ технологических данных и результаты, полученные с помощью математической модели.

В предыдущих работах была установлена непосредственная связь между содержанием нежелательных ароматических соединений в исходном сырье и качеством конечного продукта [1]. Поэтому была выдвинута гипотеза, что для нормального протекания процесса сульфирования линейного алкилбензола серным ангидридом в реакторе при большом содержании побочных ароматических компонентов в исходном сырье необходимо повышать подачу серы

на сжигание с целью увеличения концентрации серного ангидрида в реакторе сульфирования. Данное предположение подтверждается анализом данных с производства, представленных на рис. 1.

Далее с помощью математической модели были рассчитаны оптимальные значения серы, которая направляется на сжигание в зависимости от той или иной концентрации ароматических соединений в сырье, с целью поддержания выхода ЛАБСК на постоянно высоком уровне (рис. 2).

Установлено, что полученные данные по оптимальному расходу серы позволяют повысить содержание ЛАБСК в продуктивном потоке на 0,5 %.

Список литературы

1. *Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Krutey A.A. Application of Mathematical Modeling for Optimization of*

Linear Alkylbenzenes Sulphonation Modes in Film Reactor // Procedia Engineering, 2016.– Vol.152.– P.73–80.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА ГИДРООЧИСТКИ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

М.С. Курзаева, А. Татаурщикова

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская.

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

В настоящее время все большую популярность набирают аппараты, в которых слой катализатора контактирующим газом переводится в состояние псевдооживления.

Благодаря активному движению частиц катализатора в псевдооживленном слое, реактора характеризуются интенсивным тепло- и массообменом, низким гидравлическим сопротивлением слоя катализатора, возможностью непрерывного отвода и подачи частиц катализатора в слой, что позволяет регенерировать катализатор без остановки процесса.

В псевдооживленном слое проводят каталитический крекинг, синтез Фишера-Тропша, адсорбцию, сушку, обжиг и ведется активная работа по организации других процессов [1]. Процесс гидроочистки дизельных фракций один из наиболее масштабных в нефтепереработке. Это связано как с включением в топливные смеси продуктов переработки тяжелых остатков, так и с постоянным ужесточением требований к

дизельному топливу. Повышение эффективности гидроочистки возможно за счет повышения эффективности контакта реакционной смеси с частицами катализатора и организации непрерывной регенерации. Добиться этого можно осуществлением гидроочистки с псевдооживленным слоем катализатора.

Целью работы были расчеты конструкций и внутренних устройств реакторов гидроочистки с неподвижным и псевдооживленным слоем катализатора, сравнение их эффективности.

Авторами был выполнен анализ возможных режимов псевдооживления промышленных катализаторов гидроочистки на основе классификации Гелларда [2].

Выбран катализатор ГКД-202 Новокуйбышевского завода, для которого определен интервал скоростей устойчивого псевдооживления. Для оптимизации размеров аппарата рассчитаны скорости, обеспечивающие интенсивное перемешивание и подвижность частиц при мини-

мальном расширении слоя.

Разработаны модели и выполнены конструктивные расчеты реакторов.

Выполнена сравнительная оценка эффективности работы аппаратов.

Список литературы

1. Дэвидсон, И. Псевдооживление / Под ред. И.Ф. Дэвидсона, Д. Харрисона. – М.: Изд. Химия, 1974. – 728с.
2. Geldart D. The effect of particle size and size

Результаты работы позволяют сделать вывод о более высокой эффективности реактора с псевдооживленным слоем катализатора, несмотря на большие размеры аппарата и более высокие капитальные затраты.

distribution on the behavior of gas-fluidized beds / D. Geldart // Powder Technology, – 1972. – P.201–205.

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Л.А. Лисовская

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок

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

Существует немало примеров, когда в силу острой необходимости рождались новые оригинальные подходы к решению давно существующих жизненно важных проблем. Еще в 1926 году была опубликована работа Франца Фишера и Ганса Тропша «О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении» [1].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности ультрадисперсных порошков железа, полученных методом электрического взрыва проводника в среде монооксида углерода. Подробно процесс получения порошка и образцов катализатора представлен в работе [2].

Исследования катализатора проводились на установке, работающей при повышенном давлении. Соотношение $H_2:CO=2:1$, температура синтеза 250–270 °С, давление 10 ат. Минимальная продолжительность опыта – 6 часов. Схема установки представлена в статье [2].

Полученные газообразные продукты подвергались анализу на хроматографе «Хроматек–Кристалл 5000.1» на капиллярной колонке Agilent HP-AL-S, жидкие продукты анализировались по ГОСТ Р ЕН 13132-2008 и ГОСТ Р 52714-07. Результаты анализов представлены на

рисунках 1 и 2.

Общая степень конверсии монооксида углерода ожидаемо увеличивается и достигает 25% за один проход при 270 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому увеличению общей степени конверсии, но в этом случае также увеличивается выход побочных продуктов – диоксида углерода и метана. В рассматриваемом интервале температур концентрация диоксида углерода не превышает 5%, а метана – 15%.

При увеличении температуры увеличивается концентрация парафинов, это может быть обусловлено тем, что при повышении температуры увеличивается скорость реакции гидрирования непредельных углеводородов. Содержание изопарафинов во всем температурном интервале

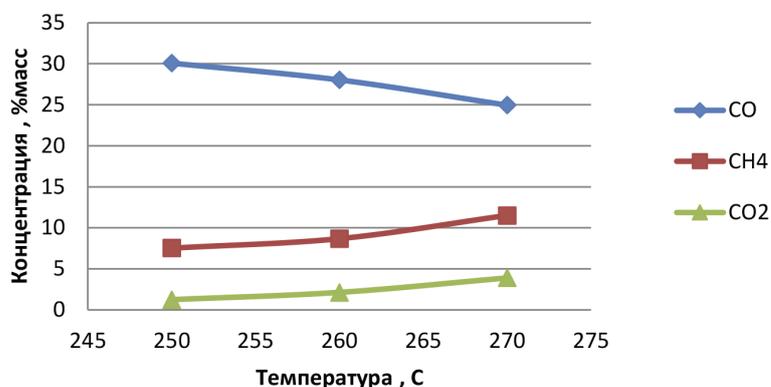


Рис. 1. Содержание компонентов газозообразных продуктов синтеза

остаётся практически неизменным, и составляет около 25 % масс. Выход парафинов в большей степени зависит от особенностей механизма синтеза, чем от технологических параметров.

Исследование процесса синтеза углеводородов на ультрадисперсном железном катализаторе показало определенную гибкость процесса: изменение условий проведения процесса позволяет влиять на состав получаемых продуктов, и, соответственно, влиять на их эксплуатационные харак-

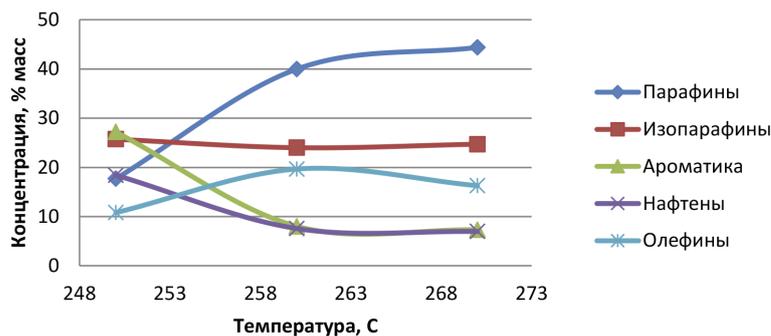


Рис. 2. Содержание компонентов жидких продуктов синтеза

теристики, что положительно сказывается на перспективах данного процесса.

Список литературы

1. *Химические вещества из угля. Под ред. И.В. Калечица.* – М.: Химия, 1980. – 616с.
2. Popok E.V., Levashova A.I., Gladchenko T.M., Burlutsky N.P., Zhuravkov S.P. *Electro-explo-*

sive iron powders as a catalyst of synthesis liquid hydrocarbons from CO and H₂ in Fischer-Tropsch process // Petroleum and Coal, 2016. – Vol.58. – №7. – P.721–725.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Францина
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

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

В настоящее время гидродепарафинизация дизельных фракций является перспективным способом получения низкозастывающего дизельного топлива, т.к.: процесс гидродепарафинизации позволяет получать низкотемпературное дизельное топливо согласно ГОСТ Р 55475-2013; в процессе используется недорогой катализатор; гидродепарафинизация хорошо интегрируется с процессом глубокого гидрообессеривания; в процесс могут вовлекаться более тяжелые средние дистилляты, что увеличивает выход дизельного топлива [1].

Актуальной проблемой процесса гидродепарафинизации, как и других каталитических процессов, является проблема увеличения срока службы катализатора, которая поглощает до 90 % всех средств на разработку и эксплуатацию.

Одним из способов пролонгации активности катализатора является уменьшение скорости его дезактивации путём подбора оптимальных условий эксплуатации. Решение проблемы подбора оптимальных условий экспериментальными

методами затруднено вследствие высоких материальных и временных затрат. Принципиальное сокращение сроков и ресурсов для поиска способов снижения скорости дезактивации промышленных катализаторов, а также подбор оптимальных условий эксплуатации катализатора в зависимости от состава сырья и требований к качеству получаемых продуктов, становится возможным при применении метода математического моделирования.

В настоящем исследовании изучили влияние соотношения расход ВСГ к расходу сырья (ВСГ/сырьё $\text{нм}^3/\text{м}^3$) на скорость дезактивации катализатора депарафинизации, выход дизельной фракции и низкотемпературные свойства, используя математическую модель [2].

Поскольку задача является многофакторной и для того, чтобы изучить влияние соотношения ВСГ/сырьё за постоянные величины приняли: расход сырья – 180 $\text{м}^3/\text{ч}$, температура процесса 337 °С, соотношение ВСГ/сырьё (согласно техническому регламенту соотношение должно

Таблица 1. Результаты расчетов

ВСГ/сырьё, $\text{нм}^3/\text{м}^3$	150	175	200
Активность катализатора на конец периода	0,74	0,82	0,88
Выход дизельной фракции, %	83,6–87,4	83,9–87,1	84,3–87,1
Среднее значение выхода дизельной фракции, %	85,9	86,0	86,2
Среднее значение ПТФ дизельной фракции, °С	–26	–25,6	–25,2

быть 150–200 $\text{нм}^3/\text{м}^3$): 150, 175, 200.

Поскольку одной из основных причин дезактивации катализатора гидродепарафинизации является кокс, а предшественником коксогенных структур является реакция дегидрирования ароматических углеводородов то, вероятно, при соотношении ВСГ/сырьё 200 следует ожидать наименьшую скорость дезактивации. Увеличение соотношения ВСГ/сырьё приведет к увеличению выхода дизельной фракции, поскольку доля реакций крекинга и изомеризации парафиновых углеводородов уменьшится из-за увеличения парциального давления водорода, что также должно отрицательно отразиться на низкотемпературных свойствах полученного топлива.

Расчетные данные при соотношениях 150, 175, 200 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ представлены ниже (рисунок 1, таблица 1).

Согласно полученным расчетам, увеличение соотношения ВСГ/сырьё приводит к незначительному увеличению выхода дизельной

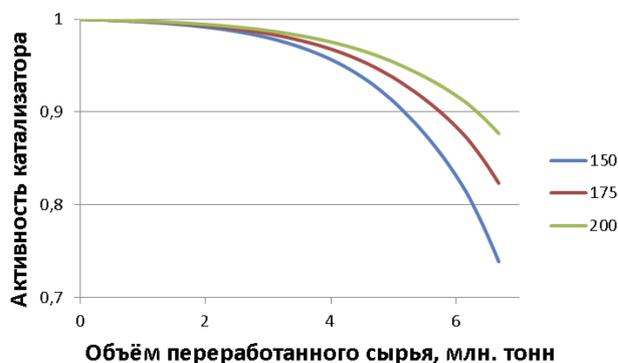


Рис. 1. Дезактивация катализатора гидродепарафинизации при различных соотношениях 150, 175 и 200 $\text{нм}^3/\text{м}^3$

фракции и ухудшению ПТФ, однако существенно влияет на скорость дезактивации. При переработке 6,7 млн. тонн сырья на конец периода степень дезактивации в два раза меньше при подаче ВСГ и сырья в соотношении 200 $\text{нм}^3/\text{м}^3$, чем соотношении 150 $\text{нм}^3/\text{м}^3$.

Список литературы

1. Камешков А.В., Гайле А.А. // СПбГТИ(ТУ), 2015.– №29.– С.49–60.
2. Францина Е.В., Афанасьева Д.А., Иванчина

Э.Д., Ивашкина Е.Н., Белинская Н.С. // Мир нефтепродуктов, 2017.– №3.– С.33–41.

РАСЧЕТ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ГОРЕНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С УЧЕТОМ ТРЕБУЕМЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

М.В. Майлин, Е.В. Францина, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н, доцент Е.В. Францина

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

Сегодня стратегическим развитием нефтеперерабатывающей отрасли России является повышение глубины переработки нефти путем увеличения доли гидрогенизационных процессов переработки не только легких, но и тяжелых нефтей.

Особое место среди гидрогенизационных процессов переработки нефти занимает процесс

гидродепарафинизации, позволяющий получать дизельное топливо зимнего и арктического класса. Однако в России существует дефицит зимних сортов дизельных топлив. Примерно 90% от общего объема производства дизельных топлив приходится на летние виды топлива, 9% приходится на производство зимних марок (температура застывания минус 35 и минус 45 °С) и

Таблица 1. Исходные сырьевые потоки для процесса смешения ДТ

Потоки	Рецептуры смешения ДТ, % об.		
	1	2	3
К-3/1 09.12	10	–	75
К-3/2 09.12	85	–	25
К-3/1 11.12	–	85	–
К-3/2 11.12	–	10	–
Т-2005	5	5	–
Эксплуатационные характеристики ДТ			
ЦЧ расч.	51,64	40,89	42,34
ПТФ расч.	–17,5	–52,9	–48,1

приблизительно 1% вырабатывается арктического дизельного топлива (температура застывания минус 55 °С) для обеспечения районов Арктики и Крайнего Севера. [1, 2]. Также с учетом того, что дизельное топливо – это прежде всего энергия, получаемая при сгорании, необходимо обеспечить максимальный тепловой эффект при оптимальных эксплуатационных характеристиках, таких как предельная температура фильтруемости (ПТФ) и цетановое число (ЦЧ).

Объектом исследования явились дизельные топливные (ДТ) композиции производства ООО «Кинэф» летнего и зимнего класса.

В табл. 1 представлены исходные сырьевые потоки, вовлекаемые в процесс компаундирования дизельного топлива и рассчитанные эксплуатационные характеристики.

Как видно из табл. 1, рецептура 1 характеризуется высоким значением ЦЧ, но недостаточно высоким значением ПТФ, тогда как рецептуры 2 и 3 имеют противоположные значения.

Из данных фракционного состава вовлекаемых сырьевых потоков был определен групповой состав каждого потока. На основании реакций горения углеводородов были установлены

Список литературы

1. Райская Н.В. Получение низкозастывающих дизельных топлив из газовых конденсатов [Текст] / Н.В. Райская, Г.В. Тараканов // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013.– №1.– С.32–34.
2. Касюк Ю.М., Дружинин О.А., Мельчаков

Таблица 2. Средние значения теплового эффекта групп УВ

Группа УВ	Тепловой эффект, МДж/моль
Ароматика	–7,756
н-Парафины	–7,656
Нафтены	–7,754
и-парафины	–4,531
Олефины	–4,866

Таблица 3. Тепловые эффекты реакций горения ДТ

Показатели	Рецептуры		
	1	2	3
ЦЧ	51,64	40,89	42,34
ПТФ	–17,5	–52,9	–48,1
Тепловой эффект, МДж/кг	–38,39	–57,97	–55,72
Тепловой эффект, МДж/м ³	–32012,99	–46648,97	–44795,30
ЦЧ оптимальное	49,10	49,59	49,36
ПТФ оптимальное	–26,0	–26,2	–26,0
Тепловой эффект, МДж/кг	–42,02	–41,30	–41,91
Тепловой эффект, МДж/м ³	–34713,50	–34198,65	–33697,69

средние значения теплового эффекта реакции горения для отдельной группы углеводородов. В табл. 2 приведены средние значения теплового эффекта групп углеводородов.

На основании данных о групповом составе дизельного топлива и данных табл. 2 были рассчитаны тепловые эффекты реакции горения для ДТ, получаемых по рецептурам 1–3, а также тепловые эффекты реакций горения при ЦЧ не менее 49 и ПТФ не более –26 °С.

Д.А., Хандархаев С.В., Пичугин В.М., Твердохлебов В.П. / Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами // Технология нефти и газа, 2009.– №3.– С.12–16.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Н.С. Мельник¹, Ю.В. Лоскутова², В.В. Лоскутов¹
Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Попок¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, Томск, проспект Академический 4

Основные проблемы, возникающие при добыче и перекачке парафинистых нефтей, связаны с их пониженной подвижностью, высокой температурой застывания и отложениями парафина на стенках трубопровода. Разработка новых высокоэффективных энергосберегающих технологий освоения нефтяных месторождений для улучшения текучести и стабильности нефтей тесно связана с изучением особенностей их вязкостно-температурного поведения при воздействии внешних факторов. На сегодняшний день физические методы находят все более широкое применение в нефтяной промышленности из-за их эффективности, экономичности и доступности.

В работе исследовали влияние присадок комплексного действия и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистой высоkozастывающей нефти Восточно-Уренгойского месторождения (АО «РОСПАН ИНТЕРНЭШНЛ», Тюменская область). По физико-химическим характеристикам нефть является легкой, в ней содержится менее 0,01 % мас. асфальтенов, 0,13 % мас. смол. Однако за счет повышенного содержания парафинов (8,2 % мас.) она характеризуется высокими значениями вязкости в области отрицательных температур и повышенной температурой застывания.

В ходе эксперимента в нефть при комнатной температуре вводили 0,05 % мас. присадок Difron 3004 и Flexoil WM 1470, обладающих как депрессорными, диспергирующими, так и ингибирующими парафинообразование свойствами. Низкочастотную акустическую обработку нефти проводили на лабораторной установке в течение 1, 3 и 5 мин.

Исследование вязкостно-температурных свойств осуществляли на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV III+ (USA) при температуре 24 °С через фиксированные промежутки времени (20 с) при нарастании сдвиговой ско-

рости до 90 с⁻¹, что соответствует линейным скоростям течения нефти при перекачке по трубопроводу в реальных условиях. Температуру застывания изучали на измерителе низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл» (г. Томск). Расчет энергетических параметров гидромеханического разрушения надмолекулярной структуры нефти проводился по методике, описанной в [1, 2].

Для расчета площадей петель гистерезиса прямого и обратного хода кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига было разработано приложение на языке C++ с использованием кроссплатформенного инструментария Qt. Библиотеки Qt позволяют осуществлять компиляцию программы на большинство современных платформ без модификации исходного кода. Функционал разработанного приложения позволяет загружать и удалять таблицы со значениями напряжения и скорости сдвига, настраивать параметры вискозиметра и лабораторного вибратора, рассчитывать внутреннюю энергию системы и выводить график зависимости на экран. Вкладка вывода позволяет пользователю в подробностях проследить процесс расчета энергии системы на каждом шаге для прямого и обратного хода. Данные о петлях гистерезиса хранятся в базе SQLite вместе с приложением и легко меняются для новых входных данных.

Показано, что после 1 мин. акустической обработки наблюдается незначительное понижение вязкости и температуры застывания, значения предельного напряжения сдвига при этом возрастают. Ввод присадки Flexoil в обработанную в нефть снижает значения реологических параметров, а увеличение времени акустического воздействия до 3–5 мин, напротив, приводит к росту реологических параметров. Максимальный депрессорный эффект получен при совместном использовании низкочастотной акустической обработки в течение 3 мин и вводе в нефть присадки Difron 3004: Температура застывания обработанной нефти сдвигается в

низкотемпературную область почти на 20 °С, а вязкость понижается в 1,5 раза, а предельное напряжение сдвига – почти в 4 раза.

Список литературы

1. Романков П.Г., Курочкина М.И. *Гидромеханические процессы в химической технологии.* – М.: Химия, 1974. – 288с.
2. *Автоматизация и информационное обеспечение технологических процессов в нефтяной промышленности: Сб. статей / Под ред. А.К. Хорькова.* – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – Т.2. – С.224–229.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 15-13-00032).

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А.С. Меховникова, О.А. Чередниченко
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

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

Экспресс-определение октанового числа (ОЧ) моторных топлив важный этап контроля технологических процессов, качества топлив в хранилищах и на заправочных станциях.

Актуальной задачей является разработка надежных методов расчета ОЧ по ограниченному набору экспериментальных данных.

Целью работы было определение характеристик смеси углеводородов, влияющих на ОЧ, проверка, модификация и разработка расчетных формул.

Для нефтепродуктов, являющихся сложной смесью различных соединений, показатель преломления (n_{D20}) является важной характеристикой относительного содержания водорода в углеводородах смеси. Отношение Н/С влияет на многие свойства смеси, в т.ч. плотность, среднюю молекулярную массу и ОЧ. Простота и скорость измерения показателя преломления делают эту характеристику привлекательной для экспресс-анализа.

Авторами выполнены экспериментальные исследования связи показателя преломления с ОЧ смеси углеводородов прямогонных фракций и продуктов каталитических превращений. Кроме того, проведен поиск и анализ формул расчета

показателя преломления. Выполнена модификация формулы, основанной на плотности смеси. Часть результатов представлена в табл. 1, 2.

Таблица 1. Результаты расчета ОЧМ

№ эксп.	$n_{D20\text{эксп}}$	ОЧМ эксп.	ОЧМ расч.	отн. погр. %
1	1,41	77,41	76,80	0,78
2	1,43	77,7	77,95	0,32
3	1,42	78,85	77,82	1,31
4	1,43	78,93	77,83	1,40

Таблица 2. Результаты расчета n_{D20}

$n_{D20\text{расч}}$	$n_{D20\text{эксп}}$	погр., отн., %
1,39	1,41	1,38
1,39	1,43	2,46
1,40	1,42	1,19
1,40	1,43	1,88

Выводы:

1. Показана связь показателя преломления с ОЧМ смеси углеводородов.
2. Предложена адекватная формула расчета показателя преломления.

Список литературы

1. Рябов В.Д. // *Химия нефти и газа.* – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 288с.
2. Ю.В. Иванова, Р.И. Кузьмина, И.В. Кожемякин // *Химия нефти-Саратов.* – Из-во «Саратовс. Ун-та», 2010. – 56с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Г. Мягмарсурэн

Научный руководитель – к.т.н., О.Е. Мойзес

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

Дизельное топливо (ДТ) относится к самым массовым продуктам, применяемым на автомобильном транспорте.

Основными потребителями ДТ являются железнодорожный транспорт, сельскохозяйственная техника, и водный транспорт. Также ДТ используется для легковых автомобилей, электростанций и т.д.

Каждое ДТ по ГОСТ должно соответствовать определённым характеристикам. Такими характеристиками могут быть низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Низкотемпературные свойства ДТ определяются содержанием в них высокоплавких углеводородов и воды и характеризуются показателями: температурой помутнения, предельной температурой фильтруемости (ПТФ) и температурой застывания. Для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив применяют депрессорные присадки.

В настоящее время испытаны и допущены к применению дизельные топлива с отечественными и зарубежными депрессорными присадками, например, «Миксент 2010», «Keroflux», «Dodiflow».

Применение депрессорных присадок позволяет избежать дорогостоящего процесса депарафинизации и увеличить ресурсы сырья для производства зимних сортов дизельных топлив.

Целью данной работы является исследование низкотемпературных свойств ДТ, как с присадками, так и без них.

Объектами исследования слу-

жили образцы прямогонных дизельных дистиллятов различных НПЗ.

В исследуемых пробах определяли температуру помутнения, температуру застывания и ПТФ.

Результаты испытаний получены в лаборатории кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ. При проведении экспериментов были использованы три образца дизельного топлива и присадки Антигель-Элтра (1) и Keroflux 3501 (2).

В таблице 1 приведены результаты исследований свойств дизельного топлива без применения присадок.

Были выполнены исследования свойств дизельного топлива: температуры помутнения, ПТФ и температуры застывания при варьировании концентрации присадок.

На рисунке 1 приведена зависимость температуры помутнения от концентрации присадок для образца ДТ №1.

Анализ результатов показывает, что депрессорно-диспергирующая присадка Keroflux 3501 менее активна, чем присадка Антигель-Элтра.

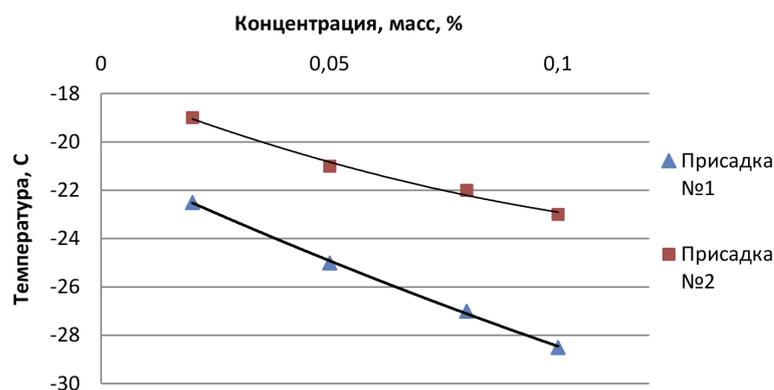


Рис. 1. Зависимость изменения температуры помутнения от концентрации присадок

Таблица 1. Результаты испытаний дизельного топлива без добавления присадок

Показатель № образца	Плотность, г/см ³	Т пом, °C	ПТФ, °C	Т заст, °C	Вязкость динамическая, мПа·с	Вязкость кинематическая, мм ² /с	Содержание серы, % масс
1	0,827	-18	-25	-36	2,56	3,09	0,17
2	0,828	-14	-23	-32	2,83	3,42	0,27

Список литературы

1. Данилов А.М. *Применение присадок в топливах.* – СПб.: Химиздат, 2010. – 368с.
2. Кузьмин Н.А. *Автомобильный справочник* – энциклопедия / Н.А. Кузьмин, В.И. Песков. – М.: ФОРУМ, 2011. – 72с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ ТОРФОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КУТЮШСКОЕ» ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

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 уникальным сырьем для получения более 60 видов продукции для энергетики, химической, биохимической и строительной промышленности, а также медицины и сельского хозяйства. Некоторые виды продукции можно получить только из торфа. Таким образом, современное состояние сырьевой базы запасов торфа позволяет обеспечить крупномасштабное комплексное производство новых продуктов переработки торфа (стимуляторы роста растений, удобрения, ветеринарные препараты, сорбенты разного назначения, медицинские, косметические препараты и др [1]).

В торфе содержится много ценных органических компонентов и неорганических соединений. Благодаря своим целебным свойствам торф используется как сырье в медицинских целях. Это направление является малоизученным, поэтому работа в этой области является актуальной.

Торфот – эффективный физиологический препарат, предложенный академиком В.П. Филатовым, получают на основе торфа и применяют при лечении глазных заболеваний [2, 3].

Препарат представляет собой водный отгон летучих с паром соединений торфа, действующим началом которого становятся азотистые вещества – амины.

В процессе изучения литературных источников определено, что не весь торф может использоваться в медицинских целях, а только тот,

который отвечает определенным требованиям, предъявляемым к торфу. Главными показателями, по которым необходимо определять торф как сырье для торфота, должны быть [4, 5]: тип – низинный, влажность не более 55%, степень разложения не менее 20%, содержание общего азота на органическое вещество от 2 до 4,5%, кислотность (рН водной вытяжки) не менее 5,5.

Целью работы является исследование торфов с месторождения «Кутюшское», для получения препарата «Торфот».

В данной работе изучили образцы торфа, взятые с разных глубин месторождения.

Оценка проводилась по стандартным методикам технического анализа, содержание азота по ГОСТ 2408.2 – 88 и рН солевой вытяжки по ГОСТ 11623 – 89. Ботанический состав определялся микроскопическим методом.

В ходе работы были получены результаты, представленные в таблице 1.

В процессе изучения литературных источников определено, что не весь торф может использоваться в медицинских целях, а только тот, который отвечает определенным требованиям, предъявляемым к торфу.

В результате проведения исследований пяти проб торфа месторождения «Кутюшское» определено, что как сырье для изготовления препарата «Торфот», могут использоваться пробы, отобранные с глубин 175-200 и 200-225.

Таблица 1. Результаты работы

Глубина, см	Вид	R, %	W ^a , %	A _{ср} ^d , %
0–100	Верховой ангустифолиум	5	11,0	3,0
100–150	Верховой балтикум	10	8,9	16,9
150–175	Переходный шейхцериевый	35	7,4	6,0
175–200	Переходный шейхцериевый-осоковый	40	7,2	7,4
200–225	Переходный осоковый	45	7,0	17,0

Список литературы

1. *Инишева Л.И., Маслов С.Г. Роль торфяных ресурсов в стратегии устойчивого развития // Труды Инсторфа: научный журнал. – Тверь: ТвГТУ, 2013. – №8. – С.3–10.*
2. *Филатов В.П., Филиппова Т.П. Препарат торфа в клинике глазных заболеваний // Офтальмологический журнал, 1951. – №2. – С.54.*
3. *Соловьев В.П., Жолнерович Л.С. Применение в медицине биологически активных летучих соединений торфа // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения- Днепропетровск, 1983. – С.142–144.*
4. *Наумова Г.В., Кособокова Р.В., Корневич Н.Л., Кулешова И.Л. Торф – сырье для медицинского препарата «Торфот» // Торфяная промышленность, 1983. – №1. – С.27–29.*
5. *Наумова Г.В., Яцко Н.А. Комплексное использование торфа в народном хозяйстве. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического семинара. – Минск, 1981. – С.96–97.*

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЦЕОЛИТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

К.Х. Паппел, А.А. Гавриков, И.О. Долганова
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Этилбензол является основным сырьем в производстве стирола. Большую часть этилбензола (ЭБ) получают алкилированием бензола этиленом. Реакция алкилирования может протекать как в жидкой, так и в газовой фазах. Производство этилбензола является самым крупнотоннажным коммерческим процессом по объему потребления и переработки бензола – почти 75% получаемого в мире нефтехимического бензола приходится на производство этилбензола и изопропилбензола [1].

Целью данной работы является повышение эффективности работы промышленной установки получения этилбензола с использованием математической модели установки одного из нефтехимических предприятий России.

На рисунке 1 представлена технологическая схема производства этилбензола, где Р-1 – реактор алкилирования; Р-2 – реактор трансалкилирования; Р-3 – реактивный защитный слой. Поток свежего этилена вводится между первым и вторым, третьим и четвертым, пятым и шестым слоями катализатора.

Для оптимизации и повышения эффективности процессов применяют метод математического моделирования [2]. Такие задачи позволяют решить лишь математические модели, разработанные с учетом термодинамических и кинетических закономерностей реакторных процессов, так как именно они остаются чувствительными

к изменению состава сырья, эксплуатационных свойств катализаторов.

Для составления математической модели процесса алкилирования бензола этиленом является определение списка возможных реакций процесса, а также учет физико-химических закономерностей их протекания.

В результате проведенных численных исследований были определены термодинамические и кинетические закономерности. Расчеты таких величин как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса были произведены полуэмпирическим методом РМЗ. Использовался пакет прикладных программ Gaussian 09W [3].

На основе проведенных расчетов был составлен список возможных реакций, а также

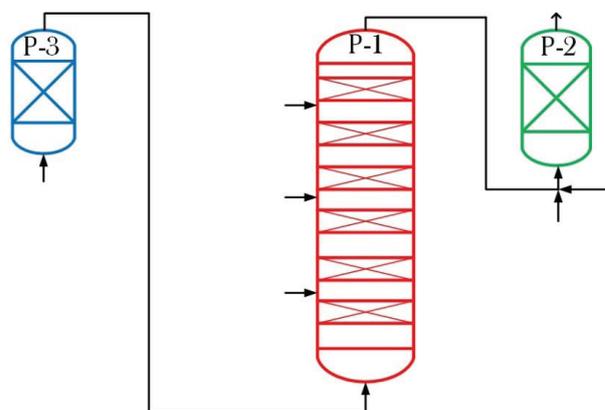


Рис. 1. Технологическая схема производства этилбензола

схема превращений углеводородов в процессе алкилирования. От степени детализации химических превращений в значительной степени зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу. Составленная схема превращений послужила основой для разработки математической модели процессов алкилирования и трансалкилирования технологии получения ЭБ.

Список литературы

1. *Ebrahimi AN et al (2011) Modification and optimization of benzene alkylation process for production of ethylbenzene. Chem Eng Process.*— 50(1):31–36.
2. Долганова И.О., Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Мартемьянова Е.Ю., Ткачев В.В. // *Фундаментальные исследования*, 2013.— №8–3.— С.595–600.
3. *Chris Paolucci. Ab Initio catalyst comparison for ethylbenzene synthesis from alkylation. University of Notre Dame*, 2012.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ ГАЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

М.О. Писарев, И.М. Долганов, Е.Н. Сизова, И.О. Долганова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

Для предотвращения предаварийных и аварийных ситуаций на объектах повышенной опасности и приобретение навыков оперативных действий в условиях этих ситуаций, персонал предприятия должен получить теоретические знания, пройти практическое обучение [1].

Поэтому используют имитационную динамическую модель в процессе низкотемпературной сепарации газа, чтобы определить показатели работы перехода со стационарного режима в динамический [2].

Построение данной модели, включает в себя этапы моделирования отдельных аппаратов, входящих в технологическую схему установки.

Целью данной работы являлось моделирование процесса низкотемпературной сепарации в условиях динамического режима с использованием имитационной динамической модели.

Динамическая модель описывается дифференциальными уравнениями материального и теплового балансов.

В работе на систему осуществлялось воздействие за счет изменение степени закрытия регулирующих клапанов. Анализ поведения системы проводился по следующей зависимости –

Программная реализация осуществлена с применением объектно-ориентированной среды программирования Visual Studio.

Для проверки полученной математической модели процесса алкилирования на адекватность была проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной модели и данных в результате проведенного пассивного эксперимента.

изменение основных технологических параметров в аппаратах в зависимости от точки росы, расхода, давления и температуры при возмущении в системе.

В таблице 1 и 2 представлено поведение системы при изменении точки росы, расхода, давления и температуры сырья в аппараты.

Из таблицы 1 можно увидеть, что при скорости 0,5 %/с происходит быстрое снижение точки росы, что неудовлетворительно влияет на систему. Также резко снижается расход и резко повышается давление, в следствие чего происходит гидравлический удар, температура повышается быстрыми темпами.

При 0,01 %/с точка росы уменьшается постепенно, давление повышается не скачкообразно, также нет резких изменений расхода и температуры, а показатели изменяются удовлетворительно.

Также были произведены расчеты, где скорости закрытия клапанов составили 0,1 и 0,001 %/с. При скорости 0,1 %/с показатели резко менялись, как и при скорости 0,5 %/с, соответственно данные скорости использовать нельзя. При выбранной скорости 0,001 %/с процесс

Таблица 1. Зависимость параметров во времени от скорости закрытия клапана 0,5 %/с

Параметр \ Время, с	0	100	200
Точка росы, °С	-18,146	-18,79	-18,40
Расход, м ³ /ч	4588,68	4522,35	4520,19
Давление, Па	5167527	5294906	5295808
Температура, °С	-38,49	-37,38	-37,36

Таблица 2. Зависимость параметров во времени от скорости закрытия клапана 0,01 %/с

Параметр \ Время, с	0	100	200
Точка росы, °С	-18,17	-18,44	-18,47
Расход, м ³ /ч	4587,71	4575,16	4561,49
Давление, Па	5167415	5190792	5215307
Температура, °С	-38,49	-38,43	-38,07

протекает удовлетворительно, но занимает значительное количество времени.

Таким образом, реализованная математическая модель процесса низкотемпературной сепарации газа способна отражать поведение системы в условиях переходного режима. При совершении возмущения на систему, переход

из одного стационарного состояния в другое не происходит мгновенно, а с необходимым промежутком времени. Регулирование скорости закрытия клапанов оказывает наибольшее влияние на работу аппаратов. Приемлемой скоростью можно считать 0,01 %/с.

Список литературы

1. Dmitriev V.M., Gandga T.V., Dolganov I.M., Pisarev M.O., Dolganova I.O., Sizova E.N. and Ivashkina E.N. // *Petroleum & coal*, 2015.– P.691–695.
2. Писарев М.О., Долганов И.М., Сизова Е.Н. // *Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 17–20 Мая 2016.*– Томск: НИ ТПУ, 2016.– Т.1.– С.374–375.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛОННЫ ОТДУВКИ МЕТАНОЛА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКИ ГАЗА

Е.Р. Покоев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eugenerok.96@gmail.com

Для предотвращения процессов гидратообразования в технологии низкотемпературной сепарации, используемой при промышленной подготовке газа, перед стадиями охлаждения в поток подготавливаемого газа добавляется метанол. Организация замкнутого цикла, по используемому на установках комплексной подготовки газа (УКПГ) метанолу, реализована с использованием колонны отдувки, проходя через которую часть направленного через низ газового

потока насыщается метанолом из подаваемой на орошение метанольной воды, отделяемой из конденсата.

Колонна выветривания располагается на открытой площадке и представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 1,2 м и высотой 13 м, в котором расположены 14 массообменных колпачковых тарелок со съёмной сетчатой насадкой на каждой тарелке.

Сырой газ, направляемый по коллектору

Таблица 1. Сравнение содержания метанола в газе до и после колонны

День месяца	12	14	18
Время отбора пробы	6:30	6:30	6:30
Содержание CH ₃ OH в газе до колонны отдувки, % масс	43,5	21,0	29,0
Содержание CH ₃ OH в газе после колонны отдувки, % масс	6,0	17,0	10,0

диаметром 530 мм после дожимной компрессорной станции (ДКС) с давлением $P=7,0-7,35$ МПа и температурой $T=20-28$ °С, поступает в колонну через штуцер в нижней части аппарата, а 13–40% раствор метанола поступает на верхнюю массообменную тарелку. В результате противотока происходит контакт газа с метанолом, концентрация его в газе повышается, а очищенная вода стекает вниз и выводится с куба колонного аппарата.

В ходе эксперимента была оценена работа колонны выветривания метанола в динамике. Исходя из анализа экспериментальных данных, можно сделать вывод, что содержание таких углеводородов, как метан, этан, пропан и т.д. в газе практически не изменяется, процентное содержание метанола значительно снижается, в отдельных случаях – в несколько раз (табл. 1). Увеличение содержания метанола в газе составило от 0,193 до 0,871 % мол.

Для моделирования колонны выветривания метанола предлагается использование материального баланса массообменных процессов на тарелках с учетом фугитивности метанола и термобарических условий.

Уравнение общего материального баланса:

$$G_{i-1} - L_i - G_i + L_i = 0 \quad (1);$$

где G_{i-1} – поток пара, поступающего на тарелку i ; L_i – поток жидкости, покидающей тарелку i ; G_i – поток пара, покидающего тарелку i ; L_{i+1} – поток жидкости, поступающей на тарелку i .

Уравнение покомпонентного материального баланса:

$$G_{i-1} \cdot y_{i-1,j} - L_i \cdot x_{ij} - G_i \cdot y_{ij} + L_i \cdot x_{i+1,j} = 0 \quad (2);$$

где x, y – концентрации компонентов в жидкости и паре соответственно, мол. доли; j – номер компонента.

Поскольку температура верха и низа колонны отличается не существенно, задается линейный профиль температур на тарелках по высоте колонны. Для реализации потарельчатого расчета предлагается использование методики матричной прогонки. Квадратичная матрица предполагает расчет концентраций метанола в газовой и жидкой фазе на 14 тарелках. За первое приближение принято значение содержания метанола в газе на входе в колонну выветривания. За конечное условие правильности расчета предлагается соответствие значений концентраций в выходных потоках.

Предварительно был подготовлен блок исходных данных, который включил в себя следующие параметры: давление в колонне, значение расходов и температуры газа и метанольной воды, составы входных потоков газовой и жидкой фазы и молекулярные массы компонентов, коэффициенты Антуана, коэффициенты для уравнения мольного равновесия, значения энтальпий испарения при 273 К, для индивидуальных компонентов.

Моделирование колонны выветривания с помощью пакета Aspen HYSYS дало адекватный результат. Планируется реализация предлагаемого алгоритма расчета колонны выветривания в среде Delphi с целью дополнения моделирующей системы расчета УКПП.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СОСТАВ ГУДРОНА

М.К. Рявкина¹, М.А. Дучко¹, Д.И. Чуйкина²

Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.В. Савиных^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mari.ryavkina@mail.ru

²Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, Томск, проспект Академический 4, dichuikina@mail.ru

На сегодняшний день уровень потребления ресурсов значительно увеличился, и скорость использования возобновляемых ресурсов во много раз превышает скорость их возобновления. В связи с постоянно возрастающими объемами потребления нефти и её светлых фракций поиск возможных способов увеличения выхода продуктов является важной и актуальной задачей [1].

Объектом исследования является гудрон Новокуйбышевского НПЗ, который имеет температуру начала кипения 343 °С. Целью работы было исследование возможности получения наибольшего выхода светлых фракций из остаточной нефти – гудрона при последовательной его обработке ультразвуком, кавитацией и УФ воздействием.

На первой стадии готовили 10% эмульсию «гудрон в воде» в ультразвуковом диспергаторе. В дальнейшем ее последовательно обрабатывали в кавитационной установке и УФ-излучением эксилампы. Полученные образцы разделяли на фракции асфальтенов, масел и смол для проведения дальнейших исследований на хромато-масс-спектрометре [2].

Последовательная обработка эмульсии гудрона приводит к уменьшению выхода асфальтенов на 2,9%, смол на 20,4%. В присутствии ПАВ при диспергировании ультразвуком выход светлых фракций масел увеличивается на 10,8%,

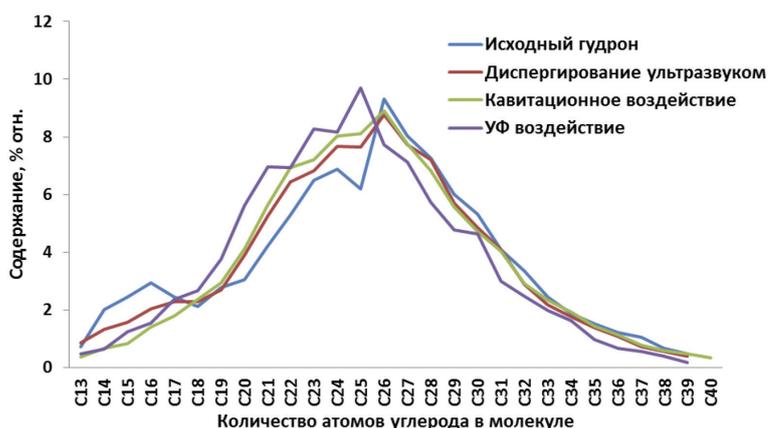


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение n-алканов исходного и обработанного гудрона

а при дополнительном кавитационном и УФ воздействии, по сравнению с исходным гудроном, выход увеличивается на 17,3%.

Последовательная обработка гудронов привела к увеличению в содержании алканов гомологов C_{18} – C_{25} . Общий вид молекулярно-массового распределения n-алканов унимодальный, с максимумом, приходящимся на C_{26} . В образце, подвергнутом УФ-воздействию, максимум распределения смещается на C_{25} .

Таким образом, при последовательном применении перечисленных процессов деасфальтизации гудронов можно увеличить выход масел на 20–40%. Это дает возможность значительной экономии природного сырья и развития глубокой переработки углеводородного сырья с наименьшими потерями.

Таблица 1. Компонентный состав исходного и обработанного гудрона

Продукты	Выход, % масс.			
	Исходный гудрон	Диспергирование ультразвуком	Кавитационное воздействие	УФ воздействие
Асфальтены	8,4	6,2	6,0	5,5
Смолы	43,8	35,4	32,8	23,4
Масла	47,8	58,6	61,2	65,1

Список литературы

1. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов.* – Уфа: Гилем, 2002. – 672с.
2. Рыбак Б.М. *Анализ нефти и нефтепродуктов.* – М.: Гостехиздат, 1962. – 888с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУР СМЕШЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО БЕНЗИНА

Е.В. Свиридова, М.В. Киргина

Научный руководитель – к.т.н., ассистент М.В. Киргина

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

В последние годы в России наблюдается тенденция к производству высокооктановых и высококачественных марок бензина, таких как Премиум-95 и Супер-98: объем производства марки Премиум-95 за 2014 год вырос на 10%, объем выпуска марки Супер-98 – на 2%. В тоже время с 1 июля 2016 года практически все нефтеперерабатывающие предприятия Российской Федерации, в соответствии с Техническим регламентом № 609, полностью перешли на выпуск автомобильного бензина экологического класса не ниже Евро-4. Для повышения доли выпуска высокооктанового бензина производителям приходится пересматривать рецептуры смешения топлива, перераспределять сырье между установками вторичной переработки нефти, оптимизировать процесс управления и производства бензинов, а так же модернизировать существующие установки.

Решение многофакторных задач по оптимизации и прогнозированию процесса производства бензинов наиболее эффективно может быть выполнено с использованием метода математического моделирования и применения компьютерной моделирующей системы на физико-химической основе.

В рамках работы были проведены исследования влияния рецептуры смешения бензина на свойства получаемого бензина, производимого на одном из нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) России.

На заводе осуществляется производство бензина марок Регуляр-92 и Премиум-95. Наибольшую часть производимых бензинов (объемы производства за один месяц) составляет бензин марки Регуляр-92 – 62%, на долю высокооктанового бензина Премиум-95 приходится 38%. Оба бензина соответствуют экологическому классу-5 Технического регламента Тамо-

женного союза ТР ТС 013 2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

В таблице 1 представлены рецептуры смешения бензинов, используемые на НПЗ. Свойства получаемых бензинов соответствуют ТР ТС 013 2011: октановые числа бензинов – 92,3 для марки Регуляр-92 и 95,3 для марки Премиум-95; значение ДПН находится в допустимом интервале значений; количество ароматических веществ не превосходит максимально допустимого значения и составляет 35 % мас. для обеих марок; массовое содержание бензола не превышает регламентированного значения – 1 % мас. (0,48 % мас. – марка Регуляр-92 и 0,31 % мас. – марка Премиум-95).

Таблица 1. Базовые рецептуры смешения и свойства получаемых бензинов

Поток	Регуляр-92	Премиум-95
	% мас.	
Рецептура		
Катализат отбензоленный	42,8	47,3
Бензин кат.крекинга	17,4	17,7
Легкий изомеризат	15,9	7,6
Изомеризат	14,7	13,8
Риформат	7,6	2,6
МТАЭ	1,6	11,0

Для исследования влияния каждого потока на свойства получаемого бензина было проварьировано содержание основных потоков (катализата отбензоленного, бензина кат.крекинга, изомеризата, МТАЭ). При изменении содержания основного варьированного потока, содержание всех остальных потоков пропорционально

изменялось. Для каждого потока была найдена зависимость в виде квадратного или линейного уравнения между его содержанием и свойствами получаемого бензина, были найдены граничные содержания каждого потока для производства бензина, который будет соответствовать заявленному в марке октановому числу и требуемым

значениям ТР ТС 013 2011 по содержанию ароматических углеводородов и бензолу. Например, было замечено, что является нецелесообразным увеличение содержания МТАЭ при производстве марки бензина Регуляр-92 выше 2,5 % мас., а для марки премиум-95 выше 13 % мас.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

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*

При улучшении качества выпускаемых нефтепродуктов немаловажную роль играет оптимизация процесса компаундирования, который является завершающим и наиболее ответственным этапом в формировании как качественных характеристик, так и показателей количества выпускаемой продукции. Это обусловлено тем, что в процесс компаундирования вовлекаются потоки компонентов с различными показателями качества и стоимостью, которые представляют собой результаты работы процессов первичной и вторичной переработки нефти.

Необходимость соблюдения строгих норм качества товарных бензинов ведет к увеличению использования дорогостоящих компонентов.

С целью оптимизации процесса компаундирования, был произведен расчет рецептур бензинов для трех периодов по имеющимся данным с промышленной установки компаундирования товарных бензинов при помощи компьютерной моделирующей системы Compounding, разработанной на кафедре ХТТ и ХК ТПУ. Так же произведен подбор рецептур с имеющимися компонентами с целью уменьшения себестоимости

Таблица 1. Результаты расчета

Период	Компонент	Содержание, исходная рецептура, %	Содержание, оптимизированная рецептура, вариант 1, %	Содержание, оптимизированная рецептура, вариант 2, %	Стоимость, руб/т	Плотность
1–20 января	Бенз.кат.кр.с.300 кг	20,48	22,3	20,6	13182,8	0,738
	Бензин гобкк	29,52	37,5	42,5	15282,8	0,738
	Алкилат 25/12	10,83	6,2	5,7	25906,5	0,698
	Смесь бенз.35-11-600	20,08	14,3	13,2	19419,0	0,787
	Смесь изопентана	14,85	11,2	10,3	22669,5	0,625
	Смесь бенз.риформ.	4,25	8,4	7,7	22596,8	0,827
1–14 сентября	Бутан нормальный	0,80	0	0	22669,5	0,585
	Бенз.кат.кр.с. 300 кг	12,66	12,1	13,7	13182,8	0,738
	Бензин гобкк	39,23	50,7	47,5	15282,8	0,745
	Смесь бенз. 35-11-600	10,31	6,5	10,8	19419,0	0,790
	Смесь изопентана	20,90	14,9	16,8	22669,5	0,625
	Смесь бенз.риформ.	16,11	15,8	11,3	22596,8	0,827
12–30 ноября	Бутан нормальный	3,90	0	0	22669,5	0,585
	Бензин гобкк	50,00	59,1	69,3	15282,8	0,738
	Смесь бенз.прямог.	0,19	0,225	0	16137,8	0,716
	Смесь бенз.35-11-600	15,56	10,6	12,0	19419,0	0,785
	Смесь изопентана	16,87	14,2	14,4	22669,5	0,625
	Смесь бенз.риформ.	13,49	15,9	14,3	22596,8	0,830

Таблица 2. Показатели качества товарных бензинов

РЕГУЛЯР-92 К.К.200										Требуемый показатель, не более
Период	Значение									
	1–20 января			1–14 сентября			12–30 ноября			
Показатель	Исходная рецептура	Оптимизир. рецептура		Исходная рецептура	Оптимизир. рецептура		Исходная рецептура	Оптимизир. рецептура		
		В–1	В–2		В–1	В–2		В–1	В–2	
Плотность	726	725	725	729	723	721	726	725	726	
Массовая доля серы, мг/кг	10	10	10	10	10	10	10	6	6	10
Октановое число ММ	84,2	84,5	84,2	83,9	84,1	84,2	83,9	84,3	84,3	
Октановое число ИМ	92,3	92,2	92,0	92,3	92,0	92,0	92,3	92,4	92,4	
Объемная доля ароматических УВ, %	28,1	30,9	30,3	29,6	31,2	30,7	30,6	33,3	33,1	35
Объемная доля бензола, %	0,98	1	1	0,98	1	1	0,98	1	1	1
Объемная доля олефиновых УВ, %	13,4	16,4	17,4	14,4	17,8	17,2	14,6	17,4	17,5	18
Давление насыщенных паров, кПа	71,9	69,8	69,44	80,0	72,78	74,4	94,7	68,8	69,14	100
Цена, руб	22724	21683	21458	27161	21861	21678	23 779	22206	22149	

товарных бензинов путем уменьшения содержания дорогостоящих потоков. В таблицах 1 и 2 приведены результаты расчетов.

Выводы

Произведенные расчеты показывают возможность уменьшения себестоимости товарного бензина марки РЕГУЛЯР-92 за счет вовлечения

в процесс компаундирования большего количества потоков с низкой стоимостью и уменьшения количества дорогостоящих компонентов. При этом соблюдаются показатели качества, предъявляемые к товарным бензинам.

Список литературы

1. *Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2010.– №9.– С.9–14.*
2. *ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД СВЕТЛЫХ ФРАКЦИЙ И КОКСА

В.И. Стебенева, 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, stebeneva_valeriya@mail.ru*

Процесс каталитического является одним из способов переработки тяжелого углеводородного сырья в высокооктановый бензин и легкие олефины. Современные катализаторы каталитического крекинга являются композиционными

материалами и состоят из матрицы, цеолитных компонентов и добавок [1]. В качестве цеолитных компонентов используются катионные формы цеолитов типа Y и ZSM-5 Бренстедовские и льюивские центры матрицы и цеолитов обла-

дают высокой каталитической активностью и осуществляют крекинг тяжелых углеводородов сырья в углеводороды бензиновой фракции и легкие олефины

В технологии каталитического крекинга состав перерабатываемого сырья, тип катализатора и его активность во многом определяют выход светлых фракций и кокса. При этом, важно оценить степень дезактивации катализатора, поскольку содержание кокса, наряду с режимом работы регенератора, определяют температуру и активность катализатора на входе в реактор.

В данной работе проведены численные исследования по влиянию состава перерабатываемого сырья и активности регенерированного цеолитсодержащего катализатора на выход светлых фракций и степень дезактивации катализатора коксом в отношении реакций, протекающих на цеолитах типа Y и ZSM-5.

Разработанная на кафедре ХТТ НИ ТПУ математическая модель процесса каталитического крекинга может применяться для прогнозирования выхода продуктов крекинга и текущей активности катализатора на выходе из реактора в зависимости от состава перерабатываемого сырья, активности регенерированного катализатора и технологического режима реакторно-регенераторного блока. Погрешность расчетов по модели не превышает 5% [2].

Расчеты с применением математической модели процесса выполнены при изменении соотношения насыщенных углеводородов к ароматическим углеводородам (C_n/C_a) в вакуумном газойле от 1,4 до 2,6 ед. и активности регенерированного катализатора с 74,0 по 84,0% при постоянных параметрах технологического режима: расход сырья 371,5 м³/ч, суммарный расход пара в реакционную зону реактора 2400,0 кг/ч, температура сырья 313,3 °С, температура процесса 521,0 °С, кратность циркуляции катализатора 5,58 тнкат/тнсырья.

На рисунке 1 показано влияние соотношения C_n/C_a в вакуумном газойле и активности катализатора на суммарный выход газа и бензина.

Список литературы

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Белая Л.А., Липин П.В. Пат. 2365409РФ // 2009. – Б. – №24.
2. Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Sha-

Так, при переработке сырья с высоким соотношением C_n/C_a в вакуумном газойле (2,4 и 2,6 ед.) при увеличении активности регенерированного катализатора наблюдается увеличение суммарного выхода газа и бензина с 73,8 по 75,8 % мас. и с 74,8 по 76,8 % мас. относительно сырья с меньшим соотношением C_n/C_a (1,4 и 1,6 ед.) – с 71,4 по 73,5 % мас. и с 72,4 по 74,5 % мас. соответственно.

При этом, наблюдается некоторое снижение суммарного выхода газа и бензина при переработке сырья с соотношением $C_n/C_a = 2,4$ ед. Это связано с тем, что наряду с высоким содержанием насыщенных углеводородов, сырье содержит повышенное содержание смолистых соединений, которые с высокой скоростью конденсируются в кокс и дезактивируют катализатор крекинга.

Средняя активность катализатора на выходе из реактора при переработке сырья с высоким соотношением C_n/C_a в вакуумном газойле (2,4 и 2,6 ед.) уменьшается на 5,1 и 4,3% соответственно в отношении реакций, протекающих на цеолитах Y и ZSM-5 относительно сырья с меньшим соотношением C_n/C_a (1,4 и 1,6 ед.) – на 5,5 и 4,7% соответственно.

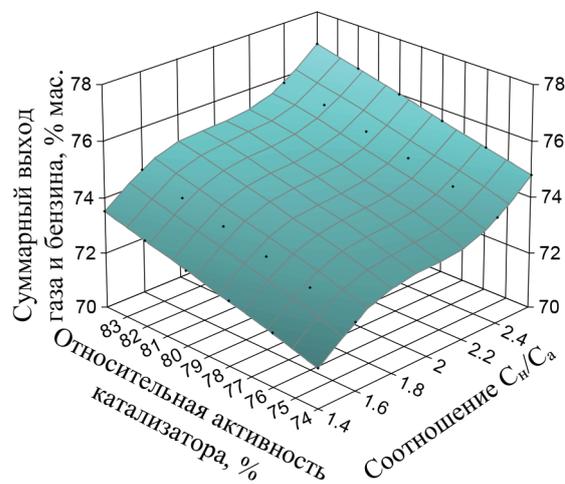


Рис. 1. Суммарный выход газа и бензина в зависимости от соотношения C_n/C_a и активности регенерированного катализатора

fran T., Stebeneva V. Testing of cracking zeolite catalysts using mathematical model // AIP Conference Proceedings, 2016. – Vol.1772. – P.1–7.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ОКТАНОПОВЫШАЮЩИХ ДОБАВОК В СРЕДЕ ASPEN HYSYS

К.Э. Сухачева

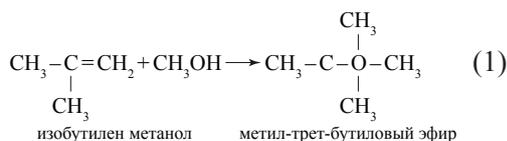
Научный руководитель – к.т.н., ассистент О.Е. Митянина

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

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с ароматическим запахом. Он предназначен для использования в качестве октано-повышающей добавки автомобильных бензинов.

МТБЭ получают способом каталитической ректификации из изобутилена и метанола в присутствии ионитных катализаторов с последующим разделением продуктов синтеза. Современная схема синтеза МТБЭ, включающая в себя реактор предварительного синтеза и реакционно-ректификационный аппарат, разработана научно-исследовательским институтом мономеров синтетического каучука (НИИМСК), г. Ярославль [1].

Синтез МТБЭ из метанола и изобутилена:



Промышленная установка для получения МТБЭ состоит из двух одинаковых технологических линий (МТБЭ-1 и МТБЭ-2). Они состоят из узла отмывки сырья от азотосодержащих примесей, узла синтеза МТБЭ, узла отмывки отработанной углеводородной фракции от метанола и двух общих узлов по отгонке азотосодержащих примесей из промывной воды и отгонки метанола из промывной воды [1].

Для проектирования, исследования и оптимизации современных промышленных процессов используется специализированное программное обеспечение, такое как Aspen HYSYS.

Список литературы

1. Технологический регламент ПАО «Омский каучук» процесса получения метил-трет-бутилового эфира.
2. Технический отчет цеха химического завода за январь, февраль и март 2016 года.

Целью работы является проектирование установки синтеза МТБЭ и исследование влияния состава углеводородного сырья на выход продукта.

Особенностью данного процесса является постоянное изменение состава углеводородного сырья [2].

Объектом исследования является реактор предварительного синтеза, который представляет собой прямоточный испарительно-адиабатический аппарат Р-230 (рис. 1).

Для оценки вероятности протекания как основной, так и побочных реакций в реакторе был проведен термодинамический анализ с использованием методов квантовой химии при $T=352,5\text{ K}$ и $P=0,775\text{ МПа}$. Расчеты были проведены с использованием программы Gaussian. Согласно полученным результатам, основная реакция и большинство побочных реакций экзотермические, при этом, при данных условиях самопроизвольный характер протекания имеет только димеризация изобутилена.

Разработанная модель будет использоваться для оптимизации режимов работы реактора Р-230, а также для дальнейшего расчета реакционно-ректификационной колонны в составе узла синтеза МТБЭ.

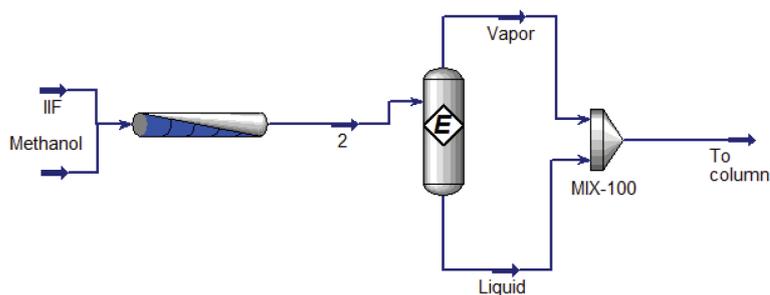


Рис. 1. Модель реактора синтеза МТБЭ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

С.Е. Тонкодубов, М.В. Архипова, М.В. Попов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Г.Г. Кувшинов

*Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, stonkfrag@mail.ru*

Атмосферный воздух – неотъемлемая часть в процессе жизнедеятельности. Ухудшение экологического состояния воздушного бассейна представляет существенную опасность для большинства живых организмов. Значительную проблему создает автотранспорт, работающий на традиционном жидком топливе. Одним из ключевых решений данной проблемы является перевод мирового автопарка на газомоторное топливо. Развитие технологий использования природного газа позволяет предложить новый вид топлива, состоящего из метана и водорода. В сравнении со своим жидким аналогом метано-водородная смесь обладает рядом существенных преимуществ: экологическая безопасность, дешевизна, увеличение срока службы двигателя [1]. Кроме того, данный вид топлива находит свое применение в жилищно-коммунальном хозяйстве, газотурбинных агрегатах, топливных элементах и др. Производство метано-водородной смеси с добавкой водорода, полученного традиционными методами, для достижения поставленной цели не подходит по ряду причин, таких как большая энергозатратность, многостадийность и сложность процесса, большие выбросы оксидов углерода в атмосферу.

Одним из наиболее перспективных альтернативных способов получения метано-водородной смеси является каталитическое разложение метана. Предлагаемый процесс осуществляется при сравнительно низких температурах (500–700 °С) на Ni-содержащих катализаторах, в ходе реакции помимо водорода образуется нановолокнистый углерод, который представляет отдельную научную ценность.

Как любой технологический процесс разложение метана обладает недостатками и нуждается в усовершенствовании: повышение времени жизни катализатора и увеличение выхода водорода. Основной проблемой процесса является быстрая дезактивация катализатора, причина которой связана с покрытием активного центра

углеродным материалом. В ходе исследования были протестированы катализаторы с процентным содержанием никеля 10–90%, приготовленные методом гетерофазного золь-гель синтеза и нанесения активного компонента на пористый носитель, в качестве которого выступали диатомит, оксиды алюминия и кремния [2]. Введение меди в состав никелевого катализатора обеспечивает необходимую дисперсность, а также предотвращает спекание частиц активного металла [3].

Эксперименты проводили на каталитической установке Autoclave Engineers BTRS-Jn в проточном металлическом реакторе. Удельный расход метана в каждом эксперименте составлял $90 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{гкат}^{-1}$, диапазон рабочей температуры 808–948 К, диапазон рабочего давления 1–5 атмосфер. Газообразные продукты анализировались при помощи газового хроматографа «Хромос ГХ-1000».

По результатам экспериментов было установлено, что при минимальном давлении и максимальной температуре степень превращения метана наибольшая, но при этом время жизни катализатора очень низкое. С повышением давления и понижением температуры степень превращения уменьшается, а время жизни катализатора и интегральный выход по водороду возрастают. При давлении 1 атмосфера время жизни катализатора составило 2 часа, удельный выход водорода 1,8 гр./гр. кат. При давлении 5 атмосфер время жизни катализатора увеличилось в 16 раз и составило 32 часа, а удельный выход водорода 70 гр./гр. кат. Наилучшими характеристиками обладает катализатор, приготовленный по методу гетерофазного золь-гель синтеза с процентным содержанием никеля 50% и оксида кремния 50%.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что каталитическое разложение метана – это высокоэффективная технология получения экологически безопасного топлива и наново-

локнистого углерода с минимальным ущербом для окружающей среды и относительно низкими затратами. Также установлено, что увеличение давления благотворно влияет на протекание

процесса.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69.2016.1

Список литературы

1. Абрамчук Ф.И., Кабанов А.Н., Майстренко Г.В. // Журн. автомоб. транспорт, 2009.– №24.– С.1–5.
2. Ермакова М.А. Дисс. ... канд. хим. наук.– Новосибирск: РАН СО ИК им. Г.К. Борескова, 2002.– 161с.
3. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R. // Applied Catalysis A: General, 2003.– Vol.247.– №1.– P.51–63.

ВЛИЯНИЕ ИНДИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pt/Al₂O₃In–Cl КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

В.Ю. Трегубенко^{1,2}, К.В. Веретельников², Е.А. Белопухов^{1,2}
Научный руководитель – д.х.н. А.С. Белый

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская 54

²Омский государственный технический университет
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира 11

Согласно современным экологическим требованиям содержание ароматических углеводородов в высокооктановых бензинах ограничивается (не более 35 % об. в том числе бензола не более 1 % об.). В связи с этим процесс риформинга стал переориентироваться на выпуск высокооктановых компонентов бензина с повышенным содержанием изопарафинов и относительным уменьшением ароматических углеводородов. Для того, чтобы снизить содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, используют катализаторы с высокими показателями изомеризирующей активности, а для их достижения платиносодержащие катализаторы модифицируют различными металлами (например, Zr, Sn, In).

Цель работы: исследование влияния индия на адсорбционные и каталитические свойства биметаллических Pt/Al₂O₃In–Cl катализаторов риформинга.

Модифицирование оксида алюминия индием осуществляли на стадии пептизации порошкообразного гидроксида алюминия и методом пропитки по влагоемкости прокаленного Al₂O₃ из различных предшественников In(NO₃)₃, In(OH)₃ и C₆H₉InO₆. Содержание индия было выбрано по рекомендациям статьи [1] – 0,3 % мас.

Катализаторы готовили пропиткой полученных носителей раствором H₂PtCl₆. Количество наносимой платины соответствовало содержанию Pt в промышленных катализаторах риформинга – 0,25 % мас. Также для сравнения были синтезированы образцы одновременной пропиткой прокаленного Al₂O₃ растворами H₂PtCl₆ и In(NO₃)₃, H₂PtCl₆ и C₆H₉InO₆.

Для носителей были определены закономерности разложения композиций в условиях термogravиметрического анализа, фазовый состав, параметры кристаллической и пористой структуры. Адсорбционные свойства катализаторов были охарактеризованы с помощью методов O₂–H₂-титрования и хемосорбции O₂, температурно-программируемого восстановления H₂ (ТПВ H₂). В работе представлены данные каталитических испытаний исследуемых систем в реакции дегидроциклизации н-гептана в сравнении с традиционным промышленным катализатором риформинга.

Разложение соединений-предшественников индия (In(NO₃)₃, In(OH)₃ и C₆H₉InO₆) происходит в диапазоне температур 150–400 °С с образованием оксида индия In₂O₃.

Все образцы носителей характеризуются высокоразвитой пористой структурой (S_{уд.} = 250–

300 м²/г).

Изменение кислотности поверхности модифицированных индием носителей по сравнению с «чистым» Al₂O₃ исследовали с помощью температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃). Введение индия снижает общую кислотность носителя, что подтверждает литературные данные [2].

Результаты проведенного ТПВ H₂ позволяют сказать о том, что оксид индия легко восстанавливается до металлического состояния в присутствии платины.

Для катализаторов провели оценку дисперсности Pt, а так же определили количество платиновых центров в заряженном и металлическом состоянии.

По результатам каталитических испытаний образцов рассчитана активность (удельная производительность по ароматическим углеводородам), селективность по изомерам, а также селек-

тивность по ароматическим углеводородам.

Для образца, полученного введением 0,3 % мас. In из нитрата индия совместной пропиткой с H₂PtCl₆, средняя активность (удельная производительность по ароматическим углеводородам) катализатора составила 2,45 гАр/(гКат•ч), селективность по ароматическим углеводородам 0,6, что превышает значения активности и селективности для образца на монометаллическом Pt/Al₂O₃-Cl и биметаллическом Pt-Re/Al₂O₃-Cl промышленном катализаторах.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение индия воздействует на кислотную и металлическую функции платиносодержащего катализатора.

Изучение физико-химических характеристик объектов исследования проведено с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

Список литературы

1. Jahel A., Avenier P., Lacombe S., Olivier-Fourcade J., Jumas J. // *J. Catal.*, 2010. – №272. – P.275–286.
2. Liu X., Lang W., Long L., Hu C., Chu L., Guo Y. // *Chemical Engineering Journal*, 2014. – №286. – P.183–192.

РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ С УЧЕТОМ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

А.С. Ушаков, И.О. Долганова, И.М. Долганов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

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

В промышленных масштабах катализаторами процесса алкилирования изобутана олефинами являются жидкие кислоты: серная и фтороводородная.

Кроме ускорения основных процессов, данные катализаторы ускоряют и побочные реакции, такие как самоалкилирование изобутана, полимеризация олефинов, деструктивное алкилирование [1]. Данные процессы приводят к образованию веществ, существенно снижающих концентрацию требуемых основных компонентов алкилата, триметилпентанов, а также октановое число. Необходимо увеличивать расход кислоты для поддержания данного показателя.

Целью работы стала разработка компьютер-

ной моделирующей системы процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами с учетом дезактивации катализатора.

Главным параметром, влияющим на активность кислоты, является концентрация свежей кислоты. В работе установки сернокислотного алкилирования используется кислота с концентрацией 90–98 %. Зависимость октанового числа от концентрации кислоты можно увидеть ниже.

Процессы деструктивного алкилирования, самоалкилирования и полимеризации приводят к образованию высокомолекулярных органических соединений (АСО). Причем чем дольше катализатор находится в реакторе, тем выше их концентрация. Точный механизм образования

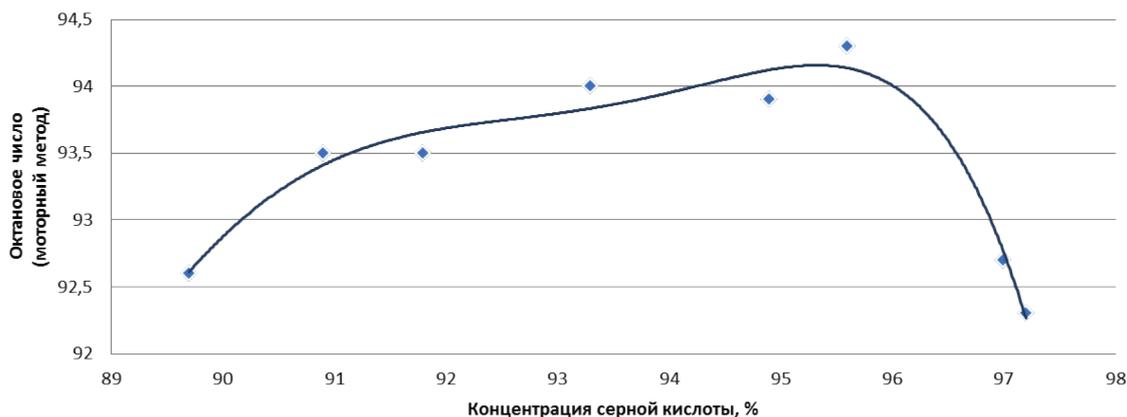


Рис. 1. Зависимость октанового числа от концентрации кислоты

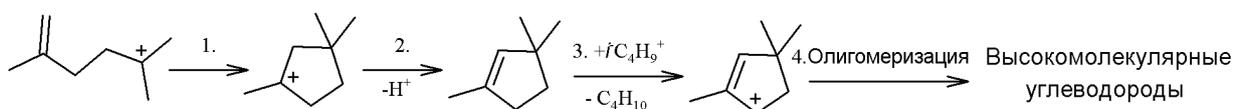


Схема 1.

высокомолекулярных соединений пока неизвестен, но установлено, что молекула ASO имеет молекулярный вес около 280 г/моль и пятичленный цикл, а также двойные связи [2]. По оценке кинетических параметров с помощью программы Gaussian, содержащего процедуру B3LYP 3-21 метода DFT, был предложен возможный механизм протекания одного из побочных процессов:

Также, для учёта активности кислоты была введена поправка:

$$w_{1в/у} = w_{в/у} + 15,5 \cdot (H_{w(H_2SO_4)} - H_{98}) - 3,$$

где $w_{1в/у}$ – концентрация высокомолекулярных углеводородов после поправки, $w_{в/у}$ – концен-

трация высокомолекулярных углеводородов до поправки. Введение данной функции учета падения активности кислоты позволило получать результаты, сходимость которых с экспериментальными была очень велика.

Таким образом, в ходе данного исследования было определено, что основным параметром, определяющим снижение концентрации серной кислоты в процессе алкилирования изобутана олефинами, является концентрация свежей кислоты. При уменьшении времени контакта концентрация высокомолекулярных соединений уменьшается. Также был установлен возможный механизм образования этих углеводородов исходя из термодинамических параметров процесса.

Список литературы

1. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. Изд. «Химия», 1970.– 216с.
2. Berenblyum A.S., Ovsyannikova L.V., Katsman E.A., Zavilla J., Hommeltoft S.I., and Karasev Yu.Z., *Appl. Catal., A*, 2002.– Vol.232.– P.51.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ ПУТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕКОМЕНДУЕМОГО РЕЖИМА ПОДАЧИ ВОДЫ В ПРОМЫШЛЕННЫЙ РЕАКТОР

К.О. Фефелова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент 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].

В сырьевом цикле 2015–2016 гг. реактор работал, в основном, при мольном соотношении «водород/сырье», равном 6,5/1. На конец цикла наблюдался период снижения мольного соотношения до 6/1. Переход на более низкое мольное соотношение позволил увеличить выход олефинов ввиду смещения равновесия целевой реакции дегидрирования в сторону целевого продукта.

Понижение мольного соотношения привело к незначительному росту концентрации олефинов. Это объясняется интенсивным образованием кокса на поверхности катализатора, которому также способствовало понижение мольного соотношения. Подача определенного количества воды в реактор позволит замедлить образование кокса и подвергнуть его частичной деструкции.

Для замедления темпа образования кокса в течение одних суток на производстве была увеличена подача воды с 9 л/час до 12 л/час. Образование кокса замедлилось, однако резкое повышение объема подачи воды привело к интенсивному газообразованию (выход газов крекинга увеличился приблизительно на 15 м³/ч).

Для снижения интенсивности крекинга необходимо отказаться от резкого повышения количества подачи воды. В этом случае возникает проблема интенсивности коксообразования при снижении мольного соотношения, компенсировать которое можно путем понижения температуры в реакторе. Более низкие температуры, соответственно, позволяют подавать в реактор меньшее количество воды. Таким образом, понижение температуры при снижении мольного соотношения и при подаче оптимального количества воды в реактор позволит увеличить дли-

тельность работы катализатора.

Исходя из этой идеи, на модели была определена температура, при которой образуется примерно то же количество кокса, которое было до снижения мольного соотношения (2,675 % мас.). На модели получили температуру, равную 478,2 °С.

Для определения оптимального расхода воды был произведен прогнозный расчет сырьевого цикла работы катализатора с помощью моделирующей системы при различном мольном соотношении (табл. 1).

Таблица 1. График расхода подачи воды при рабочем давлении 0,2 МПа

Температура, °С	Мольное соотношение «водород/сырье»		
	7/1	6,5/1	6/1
467,0	0,000	0,257	0,365
468,0	0,115	0,487	0,613
469,0	0,267	0,636	0,974
470,0	0,475	0,734	2,043
471,0	0,563	1,439	2,958
471,9	0,686	2,323	3,768
473,0	1,858	3,247	4,781
473,9	2,676	4,246	5,453
474,8	3,565	4,889	6,289
475,8	4,540	5,870	7,182
477,0	5,626	6,731	8,079
477,9	6,311	7,539	8,703
478,7	7,052	8,212	9,321
479,5	7,564	8,917	10,054
480,6	8,530	9,507	10,562
481,5	9,255	10,346	11,321
483,0	10,342	11,341	12,031
484,0	11,090	12,083	12,679
484,7	11,614	12,589	13,010
486,0	12,103	13,343	13,923
486,5	12,752	13,928	14,313
488,0	13,651	14,456	15,267
489,0	14,050	15,013	15,983
489,5	14,649	15,456	16,447

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.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

И.С. Хомяков¹, Т.А. Герасина¹, Д.М. Чухлеб²

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель И.С. Хомяков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, hotyakov@tpu.ru

²Алтайский государственный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61

Сейчас производство бензина представляет собой одну из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности и значительно обуславливает развитие данной отрасли. Из-за ужесточения экологических требований к содержанию аренов в бензинах стандартов «Евро-4,5» производители вынуждены непрерывно совершенствовать производство, заменяя существующие процессы новыми. Спрос на моторные топлива постоянно растет, а вместе с тем ужесточаются и требования, предъявляемые к ним.

Перспективным способом получения высокооктановых компонентов моторных топлив является переработка легкого углеводородного сырья на цеолитсодержащих катализаторах [2–3]. Наиболее распространенным представителем семейства цеолитов, применяемого в каталитических процессах, считается цеолит MF1.

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации промотирующей добавки сульфида хрома (III) на активность исходного высококремнеземного цеолита (ВКЦ) типа MF1.

Синтез ВКЦ проводили из щелочного раствора алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 4–6 суток. В качестве темплата использовался гексаметилендиамин. После синтеза порошки цеолитов промывали дистиллированной водой, затем помещали порошки в сушильный шкаф при температуре 110 °С на 6 ч., после чего прокаливали 8 ч. в муфельной печи при температуре 600 °С [1]. Модифицирование нанопорошком сульфида хрома производилось при помощи механохимического смешения ВКЦ с наноразмерным порошком Cr₂S₃ в шаровой вибромельнице в течение 12 ч. при комнатной температуре. По данной методике были получены образцы цеолитов, модифицированных сульфидом хрома

(III) в количестве 1, 2 и 3 % мас.

Исследования превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата с началом кипения 70 °С и концом кипения 170 °С проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем цеолитных катализаторов в области 375–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении.

Групповой углеводородный состав исходной прямогонной бензиновой фракция газового конденсата: 35 % мас. – н-алканы, 40 % мас. – изоалканы, 20 % мас. – нафтены и 4 % мас. – арены. Октановое число – 65 пунктов по исследовательскому методу. За меру каталитической активности катализатора берется содержание ароматических углеводородов в получаемом катализате.

Каталитические исследования синтезированных катализаторов, показали, что при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹ и увеличении температуры с 375 до 425 °С наблюдается тенденция к уменьшению выхода жидкого катализата на всех катализаторах. Это происходит в результате более полного превращения углеводородов сырья. Из исследуемых катализаторов наибольшую каталитическую активностью проявил образец 1% Cr₂S₃/99% ВКЦ. Выход аренов на данном катализаторе максимальный и составляет 34,4 % мас. при 375 °С и 49,1 при 425 °С. Наименьшую каталитическую активность и наибольший выход жидкого катализата среди модифицированных ВКЦ наоборот наблюдается на образце, модифицированном 3% нанопорошка сульфида хрома (III). Отметим также, что все катализаторы, модифицированные нанопорошком сульфида хрома (III) прояв-

ляют большую каталитическую активность по сравнению с исходным ВКЦ.

Таким образом, максимальное увеличение каталитической активности исходного ВКЦ типа MF1 достигается при введении 1 % мас. нанопорошка

сульфида хрома (III). Введение данного количества промотирующей добавки позволяет увеличить выход аренов – на 18–24 % мас. и октановое число получаемого жидкого катализата на 12–13 пунктов по исследовательскому методу.

Список литературы

1. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Хомяков И.С. и др. // *Газовая промышленность*, 2013.– №692.– С.26–30.
2. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. // *Успехи современного естествознания* 2015.– №8.– С.1364–1368.
3. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Хомяков И.С., Ерофеева Е.В. // *Журнал прикладной химии*, 2013.– Т.86.– №7.– С.979–985.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ «ЦЕОФОРМИНГ»

И.С. Хомяков, Т.А. Герасина

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель И.С. Хомяков

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

В настоящее время ведется активный поиск и разработка новых способов получения моторных топлив, которые могли бы быть альтернативой существующим сейчас нефтяным, а именно: газовые конденсаты, биогаз, биоэтанол, биодизель природные и попутные нефтяные газы, диметилвый эфир, и другие, так как современные процессы, позволяющие получать высокооктановые бензины не учитывают реальные возможности современной техники. Однако, необходимо поэтапно подходить к решению этой глобальной проблемы. Поэтому традиционные моторные топлива будут приоритетными в течение 30–40 лет. Различные типы двигателей даже к 2030 г. будут потреблять более 80 % «классических» топлив.

Наиболее перспективным для получения высокооктановых компонентов бензинов из легкого углеводородного сырья представляется использование в качестве катализаторов наноструктурированных систем, активная составляющая которых содержит частицы, соизмеримые по своим размерам с радиусом действия межатомных сил [1–2]. В последние годы развитие различных физических и химических методов позволило получать металлы в виде наноразмерных порошков, которые получают все большее применение в нефтехимии и нефтепереработке. Интересным представляется введение различных нанопорошков металлов в высококремне-

земные цеолиты типа MF1. Было показано [1], что добавление нанопорошка металла к цеолиту позволяет существенно повысить его каталитическую активность в процессе облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы вводимого модификатора на активность цеолитного катализатора в процессе превращения легкого углеводородного сырья. В качестве модифицирующей добавки в образец вводился микро- и наноразмерный порошок диоксида церия.

Синтез ВКЦ проводили из щелочного раствора алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 4–6 суток. В качестве темплата использовался гексаметилендиамин. После синтеза порошки цеолитов промывали дистиллированной водой, затем помещали порошки в сушильный шкаф при температуре 110 °С на 6 ч., после чего прокаливали 8 ч. в муфельной печи при температуре 600 °С [3].

Модифицирование синтезированного ВКЦ микро- и наноразмерными порошками диоксида церия (размер частиц <5 мкм и <50 нм, соответственно) проводили при помощи механохимической активации в шаровой вибромельнице КМ-1 при температуре 25 °С в течение 12 ч. По данной методике были получены образцы ВКЦ, модифицированные микро- и наноразмерными порошками оксида церия (IV) в количестве 1 и

3 % мас.

Исследования превращения прямогонных бензиновых фракций газового конденсата с началом кипения 70 °С и концом кипения 170 °С проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем цеолитных катализаторов в области 375–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении.

На всех исследуемых образцах в результате процесса конверсии ПБФ образуются жидкие и газообразные продукты. С ростом температуры процесса с 325 °С до 375 °С наблюдается тенденция к уменьшению выхода жидкого катализата за счет повышения глубины превращения углеводородов исходного сырья. Таким образом, повышается выход газообразных продуктов, со-

стоящих, в основном, из пропана и бутанов, суммарный выход которых достигает 90–95 % мас.

Все модифицированные образцы проявляют большую каталитическую активность в процессе превращения легкого углеводородного сырья по сравнению с исходным ВКЦ типа MF1. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляет цеолит, модифицированный 1 % наноразмерного порошка CeO₂. Однако, образцы, модифицированные микроразмерным порошком CeO₂, проявляют меньшую, но довольно близкую, активность по сравнению по отношению выхода аренов в продуктах реакции и октанового числа, получаемого катализата, являясь при этом существенно более дешевым модификатором по сравнению с нанопорошком диоксида церия.

Список литературы

1. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Хомяков И.С., Ерофеева Е.В. // *Журнал прикладной химии*, 2013.– Т.86.– №7.– С.979–985.
2. Божженкова Г.С., Хомяков И.С. // *Химическая технология*, 2015.– №7.– С.415–420.
3. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. // *Успехи современного естествознания* 2015.– №8.– С.1364–1368.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

О.А. Чередниченко, А.С. Меховникова

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А.Самборская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 210389@mail2000.ru*

Цеолиты в качестве носителей или катализаторов находят широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии [1]. Одно из направлений - использование цеолитных катализаторов для облагораживания прямогонных бензиновых фракций. К достоинствам технологии относятся невысокие затраты и возможность работы на сырье различного состава, к недостаткам – быстрая дезактивация катализатора.

Основной целью работы было экспериментальное исследование влияния температуры и времени работы на активность цеолитного катализатора в реакциях превращений парафиновых углеводородов.

Эксперимент выполнялся на лабораторной установке при давлении 1,5 МПа и скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Использован предварительно измельченный промышленный катализатор КН-30 [2].

Осуществлялся ступенчатый подъем температуры в реакторе от 345 до 400 °С с отбором и контролем качества продукта после каждого часа. Выдержка на максимальной температуре

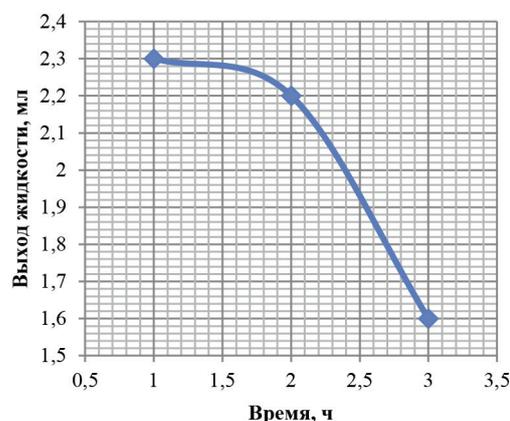


Рис. 1. Зависимость выхода жидкого продукта от времени

продолжалась до резкого снижения выхода жидкого продукта (рисунок 1).

Был выполнен анализ влияния температуры процесса на групповой и индивидуальный составы продуктов. Хроматографический анализ показал рост выхода ароматических углеводородов с повышением температуры, преимущественно за счет толуола и ксилолов (рисунок 2), рост выхода нормальных парафинов. Выход нафтенов и изопарафинов падает с ростом температуры, выход олефинов проходит через минимум.

Результаты эксперимента позволили уточнить схему превращений и кинетические параметры реакций, выполнить моделирование изменения активности катализатора, усовершенствовать разработанную ранее модель реактора в среде HYSYS AspenTech™ [3].

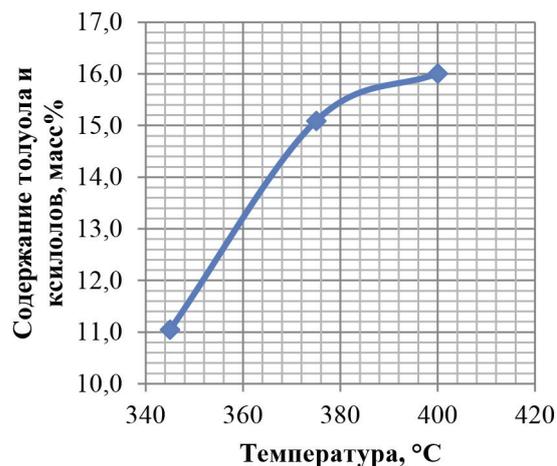


Рис. 2. Зависимость выхода толуола и ксилолов от температуры

Список литературы

1. Primo A., Garcia H.; *Chem. Soc. Rev.*, 2014.– 43.– P.7548–7561.
2. ТУ 2177-011-07622236-2008 Цеолитный катализатор КН-30 для использования в процессе «Цеоформинг» разработанном ЗАО СТК «Цеосит».
3. М.А. Samborskaya, V.V. Mashina, O.A. Cherednichenko, A.V. Makarovskikh. *Modeling of Reactor of Straight-run Gasoline Fractions Refining on Zeolite Catalysts // Procedia Chemistry*, 2015.– Vol.15.– P.237–244.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИКИ В СЫРЬЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

А.В. Шандыбина, И.О. Долганова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avs66@tpu.ru

Во всем мире наблюдается устойчивый тенденция роста спроса линейных алкилбензолов, которые являются основным сырьем производства синтетических моющих средств (СМС). СМС обладают хорошей растворимостью в воде любого качества, отличными моющими свойствами, технологичностью изготовления, экологической безопасностью за счет хорошей биоразлагаемости, которая составляет более 90% [1].

В настоящее время для расчета и прогнозирования различных технологий широко применяются методы компьютерного моделирования. Подобные системы позволяют не только прогнозировать, но и увеличивать ресурсы произ-

водства в зависимости от условий эксплуатации.

Для того, чтобы повысить точность расчетов и эффективность прогнозирования в программе, в нее включены последовательно два процесса – алкилирование с получением ЛАБ и сульфирование ЛАБ с получением ЛАБСК.

Данная программа позволяет моделировать процессы в зависимости от установленного технологического режима и состава сырья и вывести результаты о качестве целевого продукта – алкилбензолсульфокислоты, а так же показать массовый процент побочных компонентов (серная кислота, несulfулируемый остаток), в результате чего появляется возможность оперативно регулировать технологические параметры, чтобы

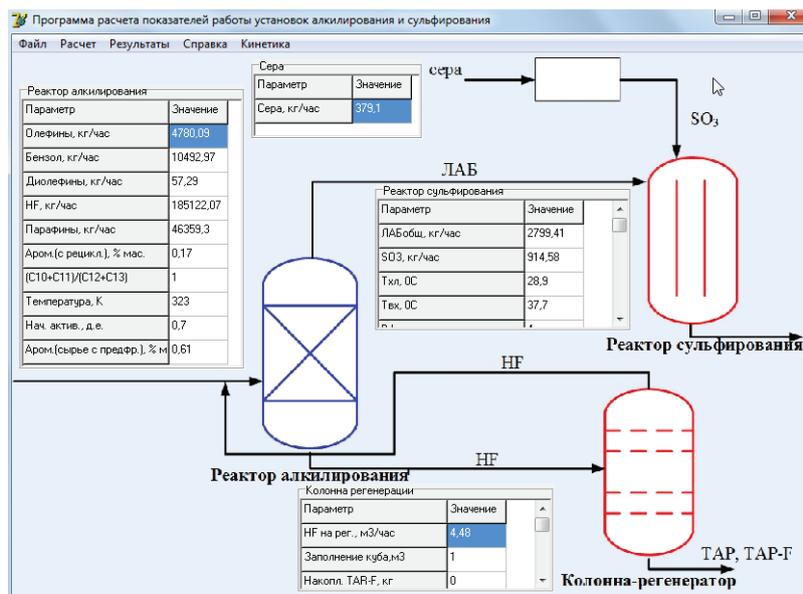


Рис. 1. Окно программы алкилирования-сульфирования

поддерживать качество АБСК на неизменно высоком уровне. В качестве входных значений для программы являются основные данные установок алкилирования (расход олефинов, расход бензола, расход катализатора, температура реактора и т.д.) и сульфирования (расход ЛАБ, расход серы, температура охлаждающей жидкости, температура реагентов и т.д.).

Результаты расчета данной программы показывают сильное влияние ароматики в сырье сульфирования на весь процесс и на качество получившегося АБСК. Доля основного компонента в АБСК не менее 96% [2]. При большом содержании ароматики в сырье реактора сульфирования повышается количество высоковяз-

кого компонента, растет содержание тетралинов и сульфонов в АБСК. Регулировать данное явления можно путем повышения расхода серы на сжигание, для досульфирования ЛАБ. Это напрямую влияет на цвет АБСК и на возможность ее коммерциализации. При рецикле АБСК вязкий компонент откладывается на входе в распределительное устройство, при этом нарушается проходимость потока и растет давление. Также, увеличение ароматики влияет на межпромысловый период. Чем больше ароматики в ЛАБ, тем меньше количество дней до промывки реактора за счет накопления критической концентрации высоковязкого компонента.

Список литературы

1. Гоголев А.Г., Бровко А.В. Экологические аспекты производства ЛАБ-ЛАБС // Нефтепереработка и нефтехимия, 2001.– №4.– С.38–39.
2. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти.– М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2001.– 625с.

РАСЧЕТ СТАДИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shafrantanya@mail.ru*

Процесс каталитического крекинга реализуется в сопряженной системе «лифт-реактор-регенератор», технологические режимы работы аппаратов тесно взаимосвязаны, поскольку катализатор циркулирует непрерывно между реактором и регенератором.

На промышленных установках каталитического крекинга, активными компонентами катализатора являются цеолиты типа Y и ZSM-5. Обратимая дезактивация катализатора происходит за счет отравления кислотных центров катализатора и во многом определяется структурно-селективными свойствами цеолитов [1].

При этом цеолитсодержащие катализаторы очень чувствительны к содержанию остаточного кокса на катализаторе, который резко снижает активность и селективность катализатора, поэтому в промышленных условиях режим работы регенератора организуют для снижения содержания остаточного кокса на поверхности катализатора (ниже 0,05–0,1 % мас.).

Целью работы является прогнозирование остаточного кокса на регенерированном катализаторе в зависимости от количества кокса, образовавшегося в лифт-реакторе и режима работы регенератора.

Прогнозирование остаточного содержания кокса на поверхности катализатора возможно с применением математической модели процесса и целесообразно, с точки зрения оптимизации

режима работы регенератора, для достижения требуемой температуры и активности катализатора на выходе из регенератора.

Численные исследования процесса каталитического крекинга выполнены с применением математической модели при текущем режиме работы реактора и позволили спрогнозировать содержание кокса на поверхности катализатора в зависимости от состава перерабатываемого сырья, активности катализатора и технологического режима работы реактора.

С применением методики расчета стадии окислительной регенерации, возможно оценить количество кокса окисленного в процессе регенерации при текущем режиме работы регенератора. Расчетная методика основана на результатах анализа состава отходящих газов регенерации (объемной концентрации CO, CO₂ и O₂) и расходе подаваемого воздуха на регенерацию [2]. Результаты расчета по модели и по методике представлены в таблице 1.

Таким образом, численные исследования с применением математической модели показали, что состав перерабатываемого сырья и режим работы реакторно-регенераторного блока каталитического крекинга определяют содержание остаточного кокса на катализаторе крекинга.

В условиях Режим-2 реакторно-регенераторный блок работает в сбалансированном режиме, содержание кокса на катализаторе со-

Таблица 1. Показатели процесса каталитического крекинга и результаты расчета по модели и методике

Показатели процесса	Режим-1	Режим-2
Расчеты по модели реактора каталитического крекинга		
Насыщенные углеводороды, % мас.	65,4	61,2
Ароматические углеводороды, % мас.	31,1	35,6
Смоли, % мас.	3,5	3,2
Масса кокса, образующегося в реакторе, т/сут	279,12	262,32
Расчет стадии окислительной регенерации		
Расход воздуха на регенерацию, кг/ч	153988,9	155143,0
Соотношение C/H	0,67	0,58
Масса окисленного кокса, т/сут	276,94	262,14
Содержание остаточного кокса, % мас.	0,060	0,005

ставляет 0,005 % мас. Наряду с этим, при работе реакторно-регенераторного блока в условиях Режим-1 содержание остаточного кокса на катализаторе выше и составляет 0,060 % мас. Увеличение содержания остаточного кокса на катализаторе снижает его активность, что оказывает

значительное влияние на селективности процесса и снижение выхода бензиновой фракции. Для увеличения массы кокса окисленного в регенераторе требуется увеличение расхода воздуха на регенерацию.

Список литературы

1. *Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation //Appl. Catal. A-gen., 2001.– Vol.212(1–2).– P.17–60.*
2. *Кравцов А.В. Системный анализ и повышение*

эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: учебное пособие.– Томск: Издательство ТПУ, 2004.– 170с.

УЧЁТ ВЛИЯНИЯ ДЕЭМУЛЬГАТОРА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

М.Е. Щетинина, К.В. Золотухина
 Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Е. Мойзес

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mariyashetinina95@mail.ru*

Развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности напрямую связано с совершенствованием технологии нефтепереработки, разработкой и оптимизацией существующих процессов, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей и качества нефтепродуктов. Основными этапами при промышленной подготовке нефти являются процессы обезвоживания и обессоливания, которые осуществляются в результате разрушения водонефтяной эмульсии, в основном, с использованием термохимических методов [1–3].

Разные нефти обладают различными физико-химическими свойствами и поэтому подбор деэмульгатора для эффективного процесса массообмена и последующего процесса коалесценции капель воды, является актуальной задачей.

В настоящее время необходимым этапом при решении задач анализа, оптимизации и повышения эффективности действующих установок промышленной подготовки нефти (УПН) является математическое моделирование.

Поэтому целью данной работы является модернизация математической модели и программы расчета с учетом концентрации деэмульгатора, и проведение исследований влияния технологических параметров на процесс каплеобразования при промышленной подготовке нефти.

Объект исследования – водонефтяная эмульсия, которая образуется в результате добычи и

транспортировки нефти, а также реагенты-деэмульгаторы, разрушающие водонефтяную эмульсию.

Одним из основных параметров, характеризующих нефтяную эмульсию – это поверхностное натяжение. Теоретических зависимостей поверхностного натяжения от концентрации деэмульгатора практически не существует, поэтому для учета влияния концентрации деэмульгатора на процесс каплеобразования на основании опытных данных были получены теоретические зависимости влияния концентрации химического реагента на поверхностное натяжение и внедрены в математическую модель.

Расчет диаметра капель при движении водонефтяной эмульсии по трубопроводу выполнен по известной методике Тронова В.П. [1].

С применением зависимостей учета влияния химического реагента выполнены исследо-



Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации деэмульгатора

вания влияния технологических параметров на процесс каплеобразования при разрушении водонефтяных эмульсий.

На рисунке приведена зависимость влияния концентрации химического реагента на поверхностное натяжение.

Таким образом, учет в математической мо-

дели влияния концентрации деэмульгатора на поверхностное натяжение позволит нам спрогнозировать влияние реагента на эффективность процесса каплеобразования при промышленной подготовке нефти и определить наиболее эффективные режимы процесса разрушения водонефтяной эмульсии.

Список литературы

1. Тронов В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. – Казань: Фэн, 2002. – 512с.
2. Глаголева О.Ф., Капустина В.М. Технология переработки нефти. Часть первая. Первичная переработка нефти. – М.: Химия, 2007. – 275–287.
3. Пузин Ю.И. Практикум по химии нефти и газа. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. – 142с.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ БИОДИЗЕЛЯ

С.А. Юдаев, И.О. Долганова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, udgin92@mail.ru

Эпоксидные соединения – химические вещества, в состав которых входят эпоксидные кольца (одно или несколько) [1]. Эпоксидные соединения нашли широкое применение как в производстве растворителей, пластификаторов, клеев и синтетических смол. Они часто используются в различных отраслях промышленности: производство ПВХ, эпоксидных смол и лакокрасочных продуктов, а также получение конструкционных материалов с требуемыми свойствами.

Все эксперименты проводили в аппарате барботажного типа. Реакторный узел представляет собой обогреваемую воронку Шота объемом 200 мл, снизу которой подавался сжатый и осушенный воздух с расходом 2–5 мл/с. Подачу воздуха регулировали вентилем. Вверху реактора обратный холодильник конденсатор, охлаждаемый проточной водой. Снизу приемник колба на 100 мл. Температуру в реакторе 100–120 °С регулировали температурой масла, подаваемого в рубашку реактора.

На основании анализа реакционной массы оксидата, полученного в результате проведения реакции эпоксидирования, были выделены ключевые компоненты для разработки схемы превращений: метиловый эфир олеиновой кислоты (С18/1), метиловый эфир линолевой кислоты (С18/2), гидропероксид метилового эфира линолевой кислоты ГПС18/1, гидропероксид

метилового эфира линолевой кислоты ГПС18/2, альдегиды (А), надкислоты (Н), кислоты (К), эпоксиды (ЭП) и побочные продукты (ПП).

Для подтверждения термодинамической возможности протекания реакций в процессе эпоксидирования использовались квантово-химические расчеты [2]. Расчеты были проведены в программном пакете Gaussian с использованием метода теории функционала плотности (DFT) на уровне В3LYP при температуре (110 °С) и давлении (100 кПа) процесса. Этот метод был выбран в силу достаточно высокой точности по сравнению с эмпирическими методами. Уровень В3LYP является наивысшим среди уровней DFT, используемый программой Gaussian, а базисный набор выбран таким образом, чтобы сохранить управляемость расчетов, но при этом не снизить точность описания физической ситуации. Для оценки ΔG и ΔH брались характерные реакции по типу.

Величина ΔG , в первую очередь, указывает в какую сторону смещено равновесие реакции. Основываясь на литературных данных, было принято допущение, что реакция является обратимой при условии $\Delta G \leq \pm 70$ кДж/моль. Так как фактически брутто реакции окисления и эпоксидирования являются необратимыми, считаем, что для реакций 6–9 величина ΔG обуславливает вероятность протекания. Для реакций 13–17

Таблица 1. Значения энергии Гиббса и энтальпии реакций

№ пп	Реакция	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
1	C18/1=ГП18/1	-100,56	-22,93
2	C18/2=ГП18/2	-160,90	-105,73
3	ГП18/1=A+A	-435,40	-472,35
4	ГП18/2=A+A	-375,83	-364,10
5	A=H	-207,57	-159,22
6	ГП18/1+C18/1=ЭП+ЭП	-40,45	-114,61
7	ГП18/2+C18/1=ЭП+ЭП	-30,19	-49,42
8	ГП18/1+C18/2=ЭП+ЭП	-90,53	-132,23
9	ГП18/2+C18/2=ЭП+ЭП	-80,26	-67,04
10	H+C18/1=ЭП+К	-132,09	-153,82
11	H+C18/2=ЭП+К	-182,17	-171,44
12	ЭП=A+К	-365,87	-371,98
13	C18/1+К=ПП	-	-
14	C18/2+К=ПП	-	-
15	A=ПП	-	-
16	H=К	-	-
17	К=ПП	-	-

образования побочных продуктов расчет не проводился по причине сложности определения структуры конечных соединений.

Величина ΔH указывает на тепловой эффект каждой реакции. Все реакции окисления явля-

ются экзотермическими, что подтверждает правильность проведенных расчетов. Наибольший вклад в тепловой эффект вносят реакции окисления с деструкцией исходного вещества.

Список литературы

1. G.P. Moss. Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure // *International union of pure and applied chemistry*, 1995.– 67.– P.1307–1375.
2. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храповский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций // *Казань: КНИТУ*, 2012.– С.86.

Химическая технология редких элементов

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $PЗЭ(OH)_3-NH_4Cl$ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Д.В. Акимов, О.А. Сологубова
 Научный руководитель – ассистент Д.В. Акимов

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

В качестве основного ядерного материала в атомной промышленности используется уран. С постепенной выработкой урановых месторождений, его применение становится экономически нецелесообразным [1]. При этом заменой урану может послужить торий. В связи с этим необходимо провести исследования свойств тория и его соединений для внедрения в технологию производства.

В настоящее время одним из источников добычи тория является монацит. Существуют различные методы его переработки, в частности щелочной метод, при котором происходит взаимодействие монацита с едким натром [2].

На кафедре ХТРЭ ТПУ была разработана технологическая схема щелочной переработки монацитового концентрата, которая принципиально отличается от традиционной схемы тем, что на стадии хлорирования гидроксиды редкоземельных элементов вступают в реакцию с хлоридом аммония, что упрощает дальнейшие стадии переработки редкоземельных элементов, тория и урана.

Таким образом, целью настоящего исследования является исследование системы $PЗЭ(OH)_3-NH_4Cl$ при нагревании.

Лабораторные исследования проводились на экспериментальной установке, представленной на рисунке 1.

В качестве исходных материалов использовались хлорид аммония и гидроксидный кек, полученный из монацитового концентрата с Туганского месторождения. Количественное определение элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6300 Duo.

Для проведения экспериментов использо-

вали массу гидроксидного кека, которая в пробах составляла ~8 г, а масса NH_4Cl составляла ~24 г. Процесс хлорирования осуществляли следующим образом. На первой стадии нагревали шихту до $300^\circ C$ в течение 1 часа. На второй стадии в течение 1 часа проводили отгонку NH_4Cl , повышая температуру нагрева шихты до $350^\circ C$. Предварительные эксперименты показали, что на второй стадии полного удаления NH_4Cl из шихты не происходит. Поэтому после завершения второй стадии нагрев отключали, установку разбирали. Хлорированный продукт с NH_4Cl извлекали из реактора, и тщательно измельчали в ступке. Из коллектора извлекали NH_4Cl . На 3 стадии измельченный продукт вновь помещали в реактор, собирали установку и отгоняли NH_4Cl в течение 30 минут при $350^\circ C$. После завершения процесса проводили разделение хлорированного продукта и NH_4Cl . Последний объеди-

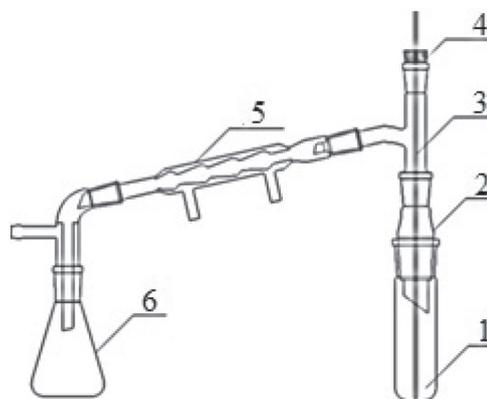


Рис. 1. Установка для хлорирования гидроксидного кека

1 – пробирка с исходной шихтой, 2 – коллектор для сбора NH_4Cl , 3 – ввод для термометра, 4 – пробка, 5 – холодильник, 6 – приёмник для раствора гидроксида аммония

няли с ранее собранным NH_4Cl после 2 стадии процесса хлорирования.

Исследования проводились для определения соотношения реагирующих веществ, в изучении температурного режима процесса, а также времени его протекания. Процесс проводили по следующим уравнениям реакции:



В ходе экспериментов было определено, что

при массовом соотношении гидроксидный кек: $\text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 3$ при взаимодействии между компонентами шихты при 300°C и выше наблюдается максимальный выход хлоридов редкоземельных элементов в выщелачивающий раствор, что составляет 69,79% от общего количества. Также с повышением температуры взаимодействия между NH_4Cl с гидроксидным кеком содержание редкоземельных элементов в анализируемых растворах увеличивается и достигает при температуре 300°C максимального значения.

Список литературы

1. Бойко В.И., Власов В.А. Торий в ядерном топливном цикле. – М.: Руда и Металлы, 2016. – 360с.
2. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2014. – 288с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ

А.Б. Арзманова, Е.А. Данилова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Чижевская

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности

111141, Россия, г. Москва, ул. Электродная 2, aisa.arzmanova@mail.ru

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) благодаря их уникальным физико-химическим свойствам широко используются в различных областях науки и техники: оптика, конструкционная керамика, катализаторы, люминофоры, лазеры, системы связи, управления и навигации (судостроение, авиационно-космическая и компьютерная техника), квантовые генераторы и др.

Получение прозрачной керамики является одной из актуальных задач в настоящее время. Особое место занимают материалы на основе оксида иттрия (Y_2O_3). Перспективность использования керамики на основе оксида иттрия обусловлена многими факторами: высокая химическая стойкость, низкий коэффициент теплового расширения и высокая прозрачность в ИК-диапазоне длин волн. Однако считается, что изготовление прозрачной керамики на основе Y_2O_3 ограничено в связи с трудностями полного удаления замкнутых пор в процессе спекания. На уплотнение прозрачной керамики значительное влияние оказывают чистота, морфология, размер частиц и их распределение. Поэтому наиболее важной технологией для изготовления прозрачной керамики является синтез исходных

порошков с высокой спекающей активностью. В данной работе исследовали метод распылительного соосаждения для синтеза наноразмерных порошков Y_2O_3 , т.к. использование именно их позволяет получить керамику, отвечающую требованиям, предъявляемым к оптическим материалам [1].

Важным фактором управления физико-химическими свойствами современных функциональных оксидных наноматериалов является их микроструктура, которая в значительной степени зависит от природы прекурсоров (соединений, используемых для их получения) и определяет температурный интервал образования оксидной фазы. Нами были изучены условия получения наноразмерных порошков оксидов иттрия путем термического разложения исходных соединений, установлено влияние природы прекурсоров (гидроксидов, карбонатов, оксалатов) на микроструктуру порошков и исследована устойчивость к росту кристаллитов оксидов при изменении температуры и длительности термообработки. Детальное изучение стабильности микроструктуры оксидов при термическом воздействии, а также морфологических

особенностей и дисперсности образующихся нанокристаллических порошков выполнено с учетом прикладных аспектов технологии (необходимость обеспечения постоянства эксплуатационных свойств функциональных материалов).

На примере синтеза нанопорошков оксидов иттрия подтверждены закономерности, связанные с влиянием природы прекурсоров, изучены устойчивость к росту кристаллитов наноксидов при изменении температуры и длительности термообработки. Получен нанопорошок оксида иттрия с применением преимуществ лабораторно-распылительной сушилки DC-1500, отвечающий основным техническим требованиям: показатель химической чистоты – 99,995% основного вещества; средний размер первичных частиц – 40–65 нм; средний размер агломератов:

150–200 нм; максимальный размер агломератов – 250 нм; фазовый состав – оксид иттрия кубической структуры.

В результате исследований усовершенствован процесс получения наноразмерных порошков оксида иттрия. Сокращена продолжительность стадии высушивания промежуточных продуктов с использованием преимуществ ЛРС DC-1500. Исследовано и применено оборудование, позволяющее сократить проведение процесса получения нанокристаллического порошка оксида иттрия, и определены параметры его работы. Получены нанокристаллические порошки оксида иттрия при термическом разложении карбонатов, оксалатов и гидроксидов, средний размер частиц которых составляет 40–55 нм.

Список литературы

1. *Zheng Li, Le Zhang, Tianyuan Zhou, Lixi Wang, Ping Wong, Hao Yang, Qitu Zhang. A novel spray co-precipitation method to prepare nanocrystalline Y_2O_3 powders for transparent*

ceramics // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017.– Vol.28.– №6.– P.4684–4689.

ИЗМЕРЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ АЭС

Я.Е. Баженова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janika12.03@mail.ru

Для увеличения продолжительности эксплуатации технологического оборудования АЭС, необходимо контролировать концентрации компонентов, оказывающих наибольшее коррозионное воздействие на рабочие поверхности.

В требованиях к теплоносителю АЭС, регламентируется содержание фторид-ионов. Выпускаемые промышленностью фторидселективные электроды (ФСЭ) ИСЭ-F-01 предназначены для определения концентрации F^- -ионов начиная с 19 мкг/л. Нижняя граница концентрации ионов не обеспечивает возможность определения F^- -ионов в технологических водах.

Для решения поставленной задачи следует разработать способ определения микроконцентраций F^- -ионов. Необходимо найти условия работы электрода ИСЭ-F-01, позволяющие расширить диапазон измерения до 2 мкг/л, что соответствует их максимальному содержанию в

измеряемых средах. Предлагаемый способ состоит в добавлении фонового электролита (ФЭ) в технологические растворы при определении в них микроконцентраций фторид-ионов.

Результаты исследований влияния ФЭ 0,001–0,1 М HCl и Трилона Б на характеристики электрода ИСЭ-F-01 представлены на рис. 1 и 2.

При концентрации ФЭ 0,1 и 0,01 М зависимость изменения потенциала фторидселективного электрода от концентрации F^- -ионов имеет линейную зависимость в исследуемой области концентраций. С уменьшением концентрации HCl до 0,001–0,002 М линейность зависимости и стабильность показаний нарушаются, особенно в диапазоне концентраций $pF=6-7$. При добавлении в фоновый электролит 0,01 М Трилона Б увеличивается линейность зависимости Э.Д.С. от pF в диапазоне $pF=6-7$.

Исследовано влияние Fe^{3+} и Al^{3+} на градуи-

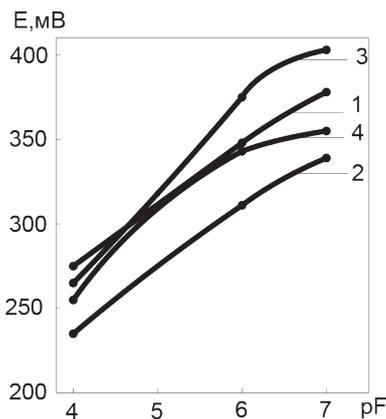


Рис. 1. Градуировочные характеристики ФСЭ ИСЭ-F-01 в интервале F-ионов от 1900 до 1,9 мкг/л. Концентрация HCl (M): 1 - 0,1; 2 - 0,01; 3 - 0,002; 4 - 0,001

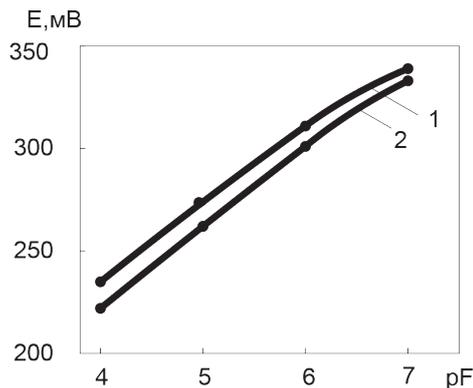


Рис. 2. Зависимость изменения потенциала электрода ИСЭ-F-01 в интервале концентраций фторид-ионов от 1900 до 1,9 мкг/л. Состав ФЭ: 1 - 0,01 M HCl; 2 - 0,01 M HCl + 0,01 M Трилон Б

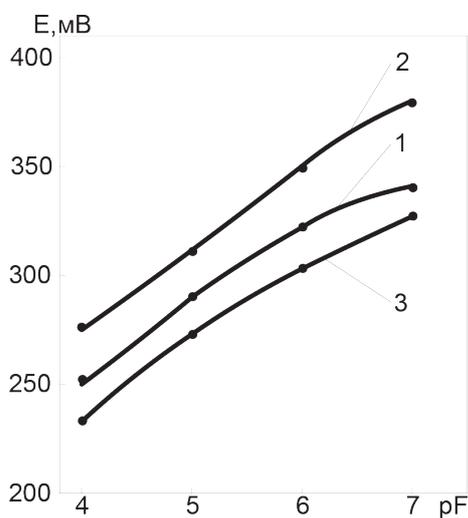


Рис. 3. Влияние Fe³⁺ на характеристику электрода ИСЭ-F-01:

- 1 - 0,01 M HCl; 2 - 0,01 M HCl + 70 мкг/дм³ Fe³⁺;
3 - 0,01 M HCl + 70 мкг/дм³ Fe³⁺ + 0,01 M Трилон Б

ровочную характеристику электрода ИСЭ-F-01 (рис. 3 и 4), изменяющих характеристики электрода ИСЭ-F-01 за счет образования комплексов с фторид-ионами. Показано, что для определе-

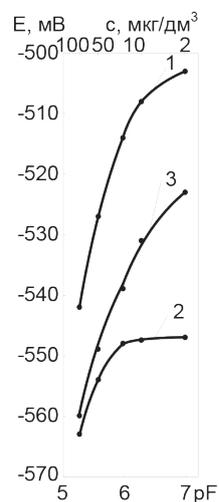


Рис. 4. Влияние Al³⁺ на характеристику электрода ИСЭ-F-01:

- 1 - 0,01 M HCl + 0,01 N Трилон Б;
2 - 0,01 M HCl + 250 мкг/дм³ Al³⁺;
3 - 0,01 M HCl + 250 мкг/дм³ Al³⁺ + 0,01 N Трилон Б

ния фторид-ионов в технологических водах, содержащих до 70 мкг/л Fe³⁺ и до 250 мкг/л Al³⁺, необходимо добавлять 0,01 М Трилон Б.

Список литературы

- Карелин В.А., Баженова Я.Е., Дубровин А.В. Разработка способа определения микроконцентраций фторид-ионов в глубоко-обессоленных водах АЭС // Акт. вопр. хим. техн. и защиты окр. среды: сб. матер. V Всерос. конф. с межд. уч., г. Чебоксары, 26-27 ноября 2015 г. / Чувашский гос. ун-т. - Чебоксары: Пегас, 2015. - С.107-108.
- Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. Потенциометрическое определение фторид-ионов в обессоленных водах энергетических установок / Журнал аналитической химии, 2003. - Т.58. - №10. - С.1056-1063.

ФЛОТАЦИОННОЕ ДООБОГАЩЕНИЕ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

С.В. Букоткин

Научный руководитель – ассистент Л.Н. Малютин

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

Металлический бериллий обладает рядом весьма ценных технических свойств: низкой плотностью, высокой прочностью и жаростойкостью. В атомной технике бериллий высокой чистоты используется как источник и замедлитель нейтронов и как конструкционный материал для бериллизации изделий для придания им высокой поверхностной твердости. Огнеупоры из оксида бериллия в связи с высокой температурой плавления и антикоррозионной стойкостью применяют в атомной технике, в металлургии и электротехнике [1].

Большое количество недообогащенного бериллиевого концентрата, полученного при обогащении на Ярославском ГОК, сейчас находится на хранении. Для выявления наилучших условий флотационного обогащения данного концентрата был проведен ряд экспериментов.

Концентрат предварительно промывался в 3%-ном растворе гидрофторида аммония при постоянном перемешивании в течение 30 и 90 минут. Далее пульпа отфильтровывалась и сушилась при (150–200)°С. Полученный продукт направлялся на флотацию.

Исходя из результатов данной серии опытов, было решено провести трехстадийное флотационное обогащение концентрата Ярославского ГОК. Подготовленное сырьё флотировалось при комнатной температуре. К отобраным 50 г руды добавлялось: 1 мл гексаметафосфата натрия, 2 мл раствора фторида натрия, (1–3) капли олеиновой кислоты, (1–3) капли керосина.

После проведения первой флотации были отобраны пробы для анализа пенного и камерного продуктов, после чего пенный продукт отфильтровывался и сушился в печи для удаления влаги и проведения второй флотации. Вторая и третья флотации проводились аналогично первой. Необходимо отметить, что сырьё перед второй и третьей флотациями практически не смачивалось, в отличие от подготовленного сырья к первой флотации.

Исходя из результатов флотации концен-

трата Ярославского ГОКа определено, что промывка концентрата 3%-ным раствором гидрофторида аммония перед первой флотацией положительно сказывается на степени разделения бериллия. Следующие эксперименты по флотации проводились аналогично предыдущей серии, но промывка пенного продукта проводилась перед каждой флотацией. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты флотации концентрата Ярославского ГОКа с постадийной промывкой в растворе гидрофторида аммония в течение 90 минут

Продукт	Масса, г	Содержание Be, %	Степень разделения Be
П-Ф1	286	0,20	1,11
К-Ф1	262	0,18	
П-Ф2	180	0,14	0,77
К-Ф2	62	0,18	
П-Ф3	197	0,37	2,06
К-Ф3	23	0,18	

П-Ф1 – пенный продукт первой флотации;

К-Ф3 – камерный продукт третьей флотации и т.д.

Анализ полученных данных показал, что промывка концентрата перед флотацией положительно сказывается на результате, однако вторая и третья стадии флотации не помогают провести обогащение с достаточной величиной степени разделения, для этого в будущем будут приняты следующие меры:

1. Применение других регуляторов pH, как сильноокислых, так и сильнощелочных, замена соли аммония при промывке на соли натрия и калия.

2. Проведение флотации в тяжелых средах вместо водной (тяжелые органические масла, амины).

3. Изменение состава депрессоров и активаторов (введение катионов Na^+ , K^+ и анионов Cl^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-}).

Список литературы

1. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов / Польшкин С.И. – М.: 1987. – 421с.
2. Методические рекомендации по применению *Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых.* – М.: 2007. – 37с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЕВРОПИЯ И ИТТРИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ЛЮМИНОФОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

С.А. Василенко, О.Ю. Сайкина
 Научный руководитель – к.т.н. О.В. Юрасова

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
 редкометаллической промышленности «Гиредмет»
 119017, Россия, г. Москва, пер. Б. Толмачёвский 5, стр. 1, OYurasova@giredmet.ru

Введение

Некоторые виды люминофоров наносимых на экраны кинескопов содержат ценные компоненты – соединения редкоземельных элементов (РЗЭ). Люминофор красного свечения является оксидом иттрия, стабилизированного европием. Накоплены значительные количества отходов производств люминофоров, поэтому их переработка с целью выделения чистых иттрия и европия является важной задачей. РЗЭ высокой чистоты, независимо от типа сырья, обычно получают экстракционными методами, которые являются наиболее эффективными [1].

Экспериментальная часть

Целью данной работы являлся выбор экстрагента и оптимальных условий извлечения и разделения иттрия и европия из отходов производств люминофоров.

Исходное сырье содержит, масс. %: 13,8–14,5 Y; 0,5–0,8 Eu.

Данное сырье подвергли вскрытию хлорированием при повышенной температуре, благодаря чему был получен иттрий-европиевый концентрат, содержащий, масс. %: 34,8 Y; 2,0 Eu; 2,8 Zn; 0,5 Ca; 0,1 Fe; 44,1 Cl. При растворении данного концентрата в воде получали хлоридный раствор РЗЭ концентрацией 100–150 г/дм³ с содержанием 2–6% европия и 94–98% иттрия, рН в пределах 2–4,5.

На основе литературных данных и пробных опытов выбран класс экстрагентов – карбоновые кислоты. Опыты проводили в делительных воронках, $V_{\text{орг}} : V_{\text{водн}} = 1 : 1$, при комнатной температуре. Для реэкстракции использовали HCl кон-

центрацией 3 моль/дм³.

Определение концентраций РЗЭ проводили масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлюоресцентными методами, а сумму РЗЭ – титрованием трилоном-Б в присутствии индикатора ксиленоловый оранжевый.

Результаты и их обсуждение

Версатик-911 является известным промышленным экстрагентом, применяемым для выделения концентрата или группового деления РЗЭ [1].

Проведены исследования на экстрагенте – 50% (по объёму) растворе Версатик-911 в керосине. Максимальное значение коэффициента разделения европий-иттрий $\beta_{\text{Eu/Y}}$ составило 2,04, емкость экстрагента при этом достигла 37,9 г/дм³ по РЗЭ.

Каприловая кислота является индивидуальным аналогом синтетических жирных кислот фракции C₇–C₉ (СЖК) – промышленного экстрагента, применяемого в технологии РЗЭ [2]. Опробованы 50% об. в керосине и 100% каприловая кислота, получили максимальный $\beta_{\text{Eu/Y}} = 4,94$ при емкости экстрагента 10,5 г/дм³. Однако экстрагент склонен к образованию осадков и поэтому непригоден для практического использования в данных условиях.

В последние годы появились работы, в которых сделан вывод о перспективности применения олеиновой кислоты как экстрагента в технологии РЗЭ [3]. В наших опытах достигнут $\beta_{\text{Eu/Y}} = 5$, а емкость при этом составляла 21–26 г/л. Экстрагент устойчив в циклическом процессе, подобраны оптимальное время контакта фаз

(менее 3 минут), рабочая концентрация олеиновой кислоты в разбавителе – 30–40%. Для данного экстрагента смоделирован экстракционный каскад и получены образцы европия и иттрия чистотой 99,9%.

Заключение

Сравнение экстракционных свойств трёх карбоновых кислот: Версатик-911, каприловой и олеиновой показывает, что олеиновая кислота обладает явными преимуществами по отношению к другим карбоновым кислотам. Помимо

высокого коэффициента разделения и приемлимой емкости она не является токсичным веществом, не относится к легковоспламеняющимся жидкостям, производится в России и доступна по низкой цене. С учетом изложенного олеиновую кислоту можно рекомендовать для применения в экстракционном процессе для получения индивидуальных Eu и Y из отходов производств люминофоров.

Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0049 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0049.

Список литературы

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикев Ю.Б. Редкоземельные металлы.– Москва: Металлургия, 1987.– 232с.
2. Сеницын Н.М., Корпусов Г.В., Зайцев Л.М. Химия долгоживущих осколочных элементов.– Москва: Атомиздат, 1970.– 326с.
3. Литвинова Т.Е. Дисс. ... докт. техн. наук.– Санкт-Петербург: Горный университет, 2014.– 318с.

НЕКЛАССИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА

А.Ю. Гартман

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

В результате металлотермического восстановления не удается получить титан высокой чистоты, требуемый для ряда областей применения. Для получения титана повышенной чистоты проводят рафинирование. Наиболее распространенными способами рафинирования являются методы электролитического выделения и термической диссоциации галоидных соединений титана. Чтобы не выполнять два процесса – получение чернового титана и рафинирование, можно использовать метод рафинирования как исходный процесс получения титана из его соединений.

В данной работе был исследован способ получения титана йодидным методом.

Йодидный способ получения титана основан на термической диссоциации газообразных йодидов титана на нагретой до температуры выше 1100 °С раскаленной титановой проволоке с постоянным наращиванием на ней осаждаемого металла [1].

Схема процесса йодидного способа получения титана представлена на рисунке 1.

Способ основан на применении химической транспортной реакции. Оксид титана, расположенный в зоне низкой температуры (100–200 °С), реагирует с йодидом алюминия. Оксид алюминия выпадает в осадок. Пары TiI_4 переносятся к поверхности нагретой титановой проволоки, где в результате диссоциации иодида ти-

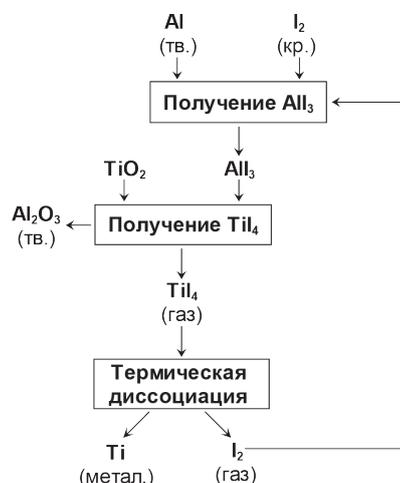


Рис. 1. Схема йодидного способа получения титана

тана осаждается металл. Освободившийся йод диффундирует к низкотемпературной зоне, где вновь вступает в реакцию с черновым титаном.

Наработка йодида алюминия происходила путем смешения порошка алюминия и кристаллического йода в фарфоровой чашке с подогревом на электроплитке. Катализатором реакции служит капельки воды. Вода взаимодействует с йодом, образовавшиеся йодсодержащие кислоты растворяют защитную окисную пленку алюминия – металл начинает бурно реагировать с йодом. Полученный йодид алюминия вместе с

диоксидом титана засыпают в цилиндрический тигель. Тигель ставится в печь, которая выполнена из муллитовых блоков; к крышке печи присоединена титановая проволока. Объем печи подогревается с помощью ТЭНов, а нагрев проволоки происходит за счёт протекания электрического тока.

В результате первичных исследований на проволоке и стенках тигля был обнаружен коричневый порошок йодида титана. Последнее связано с неравномерностью температурного режима печи.

Список литературы

1. Зеликман А.Н. *Металлургия тугоплавких металлов: Учебник.* – М.: *Металлургия*, 1986. – 440с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ И РЗЭ ИЗ МОНАЦИТА

Е.К. Грачев, В.М. Илекис, Ю.А. Яблокова, А.В. Муслимова, П.Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, Россия, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический 65, e.k.grachev@gmail.com

Развитие промышленности редкоземельных металлов является актуальной государственной программой Российской Федерации. Основным источником РЗЭ в природе является минерал монацит ((Ce, La...)PO₄). В нем, помимо РЗЭ содержится некоторое количество тория (35% ThO₂), иногда урана (от 0,1 до 0,3%). Большинство технологических схем подразумевает совместное извлечение U, Th и РЗЭ. В соответствии с этим возникает вопрос о дезактивации получаемых концентратов РЗЭ [1].

Содержание Th в монаците довольно велико. Изотоп Th²³² как и изотоп U²³⁸ не делится тепловыми нейтронами. Но в реакции радиационного захвата теплового нейтрона, образует отсутствующий в природе новый делящийся нуклид U²³³. Поэтому разделение РЗЭ и Th может стать ключевой задачей, так как полученный Th может пойти на реализацию уран-ториевого ядерно-топливного цикла.

В растворе азотнокислого выщелачивания монацита уран, РЗЭ, торий и примесные элементы находятся в виде катионов, поэтому применение методов ионного обмена не будет эффективным. В данном случае, экстракция является наиболее полезным способом, так как необходима дезактивация РЗЭ. Либо экстракция не-

обходима в том случае, когда металлы, обладая настолько близкими свойствами, что одна операция осаждения или кристаллизации не дадут необходимой степени разделения.

Но в тоже время возникает ряд трудностей. Например, выбор экстрагента для достижения высокого коэффициента распределения. Также для экстракционного извлечения и разделения РЗЭ с помощью нейтральных экстрагентов необходимы нитратные растворы.[2]

В реальных растворах, получаемых при выщелачивании реакционной массы, содержатся ионы SO₄²⁻, PO₄³⁻, а во многих случаях и F⁻, затрудняющие экстракцию вследствие образования в водной фазе прочных комплексов с РЗЭ, ураном и торием [1].

Проведение анализов осуществляется на атомно – эмиссионном спектрометре с индуктивно – связанной плазмой iCAP 6200 DUO, который основан на измерении интенсивности излучения света, испускаемого на определенных длинах волн атомами, возбужденными индуктивно – связанной аргоновой плазмой, и используется для определения концентраций исследуемых элементов [3].

Серьезной проблемой является интерференция линий спектров элементов, при атомно-э-

миссионном анализе экстрагента и рафината.

Причины интерференции в атомно-эмиссионных спектрах подразделяются на две основных категории: спектральные наложения и матричные эффекты. Наиболее изученной группой являются спектральные наложения, т.е. взаимные перекрытия линий на эмиссионных спектрах. Можно выделить три типа спектральных наложений:

1. полное совпадение длин волн интересующей и мешающей спектральных линий;
2. частичное перекрытие интересующей эмиссионной линии мешающей линией, лежащей в непосредственной близости;
3. локальное повышение или понижение уровня фона.

Другая причина интерференции – матрич-

ные эффекты – обычно связаны с процессом ввода пробы в плазму (матрицей называется совокупность веществ, входящих в состав исследуемого раствора, включая сам растворитель, но за исключением анализируемого вещества). Например, в некоторых случаях различия между матрицами стандартного и анализируемого растворов настолько велики, что начинают влиять на эффективность ввода пробы в прибор. Такие различия на получаемом спектре проявляются в виде интерференции, поскольку одинаковые концентрации анализируемого вещества в разных растворах дают разные интенсивности аналитического сигнала [3].

В данном докладе, авторами будет рассмотрен процесс разделения РЗЭ и Th(U) в системе 40% ТБФ, проблемы, связанные с этим процессом, а так же дана оценка эффективности.

Список литературы

1. *Методические указания Экстракционное отделение Th и сопутствующих элементов от суммы РЗМ / В.А. Карелин; Томский политехнический университет. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 17с.*
2. *Николотова, Зинаида Ивановна. Экстракция нейтральными органическими соединениями. Актиноиды: справочник / З.И. Николотова. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280с. – ил. – Указатель экстрагентов и растворителей: с.264–274.*
3. *Атомно-эмиссионный анализ. Методические указания к выполнению лабораторных работ. С.И. Ивлев, В.И. Соболев;*

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ В ГИДРОЗОЛЯХ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.В. Деркачева, К.А. Малышева, А.Г. Васин, В.С. Макулова, И.А. Белова, Е.Д. Кузнецова
Научный руководитель – к.х.н., доцент И.А. Белова

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Муусская 9, irinabelova@yandex.ru*

Агрегативная устойчивость наносистем является одним из ключевых факторов, влияющих на качество продуктов, получаемых на их основе. Целью данной работы являлось изучение устойчивости гидрозолей кислородсодержащих соединений иттрия, гадолиния и самария в присутствии электролита.

Исследуемые системы получали путем химического осаждения кристаллогидратов нитратов иттрия, самария и гадолиния ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) водным раствором аммиака NH_4OH по методике, представленной в работе [1].

Концентрацию в полученных гидрозолях

определяли комплексометрическим титрованием для золь кислородсодержащих соединений иттрия и фотометрическим титрованием для золь кислородсодержащих соединений гадолиния и самария [2]. Кинетику коагуляции синтезированных золь в присутствии электролита изучали турбидиметрическим методом.

Ранее было установлено, что частицы всех золь заряжены положительно [1], следовательно, их коагуляцию вызывают анионы электролитов. Концентрация дисперсной фазы во всех исследованных пробах составляла 1 г/л.

Были определены критические пороги коагуляции $C_{кр}$, то есть концентрации электролита,

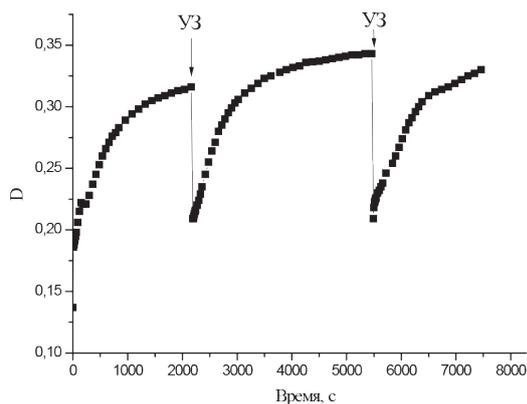


Рис. 1. Изменение оптической плотности гидрозоля кислород-содержащих соединений самария после введения электролита ($C < C_{кр}$) и последующего воздействия ультразвука

при которых скорость агрегации частиц в золях становилась максимальной.

Коагуляция во всех системах имела некоторые особенности. В качестве примера приведена кинетическая зависимость оптической плотности D гидрозоля кислородсодержащих соединений самария при концентрации введенного электролита $C < C_{кр}$ (рис. 1). На графике можно выделить участки роста и падения значений оптической плотности.

При введении электролита в систему рост величины D свидетельствует о процессе коагуляции частиц. Постепенно значение этой величины выходило на плато и переставало меняться во времени.

Последующая обработка системы ультразвуковым полем приводила к дезагрегации частиц (соответствует участкам резкого падения значения D). Однако после снятия ультразвукового воздействия оптическая плотность вновь

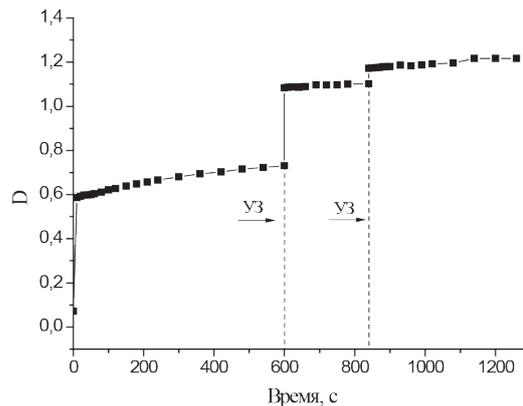


Рис. 2. Изменение оптической плотности гидрозоля кислород-содержащих соединений иттрия после введения электролита ($C > C_{кр}$) и последующего воздействия ультразвука

возрастала. Такое поведение объясняется восстановлением межчастичных контактов. Вероятно, это связано с наличием граничных слоев на частицах дисперсной фазы.

Понижение значений оптической плотности в системе под действием ультразвукового поля наблюдалось только при концентрации введенного электролита $C < C_{кр}$. При концентрации электролита $C > C_{кр}$ действие ультразвука, наоборот, приводило к еще большему повышению величины D (рис. 2). Рост значений оптической плотности обусловлен разрушением граничных слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Подобные зависимости получены для всех описанных зольей.

Таким образом, в результате проведенной работы были определены значения $C_{кр}$ для всех синтезированных зольей. Показано влияние граничных слоев на кинетику коагуляции при различных концентрациях введенного электролита.

Список литературы

1. Белова И. А. и др. // Коллоид. журн., 2008.— Т.70.— №5.— С.601–606.
2. Малова А.В. и др. // Успехи в химии и хим.

технологии: сб. науч. тр. / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.— Т.29.— №1.— С.79–81.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ СЕРЕБРОМ

М.Ф. Джаббарова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mariam93@mail.ru

Серебро является одним из редких металлов, что обуславливает его немалую стоимость. Часто старые отработавшие детали имеют покрытия из серебра, которое целесообразно отделять и вторично использовать.

Целью данной работы является перевод металлического серебра в раствор с его последующим выделением.

Для выполнения поставленной цели было решено использовать большую устойчивость бромидных комплексов серебра в растворе по сравнению с подобными комплексами меди.

Для получения раствора бромидного комплекса меди использовались кристаллы медного купороса пятиводного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллы бромида калия KBr :

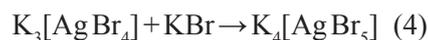
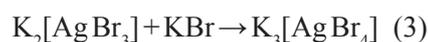


Сначала кристаллы медного купороса были растворены в дистиллированной воде, образуя раствор голубого цвета. Далее в полученный раствор добавлялись кристаллы бромида калия до достижения сначала зеленой, затем коричневой и далее вишневой окраски. Такое изменение цвета связано с тем, что неорганические лиганды, как правило, присоединяются к центральному иону ступенчато и дают серию комплексов с

Переход металлического серебра в раствор обусловлен тем, что бромидные комплексы серебра имеют большую константу устойчивости (таблица 2) по сравнению с бромидными комплексами меди, что позволяет ионам серебра вытеснять ионы меди:



Если в растворе имелся избыток KBr , то возможны переходы полученного бромидного комплекса серебра в комплексы с большим количеством ионов брома, константы устойчивости которых значительно выше:



При разбавлении полученного раствора происходит гидролиз комплексных солей и выпадает осадок AgBr . Данный осадок можно отделить от раствора фильтрацией через стеклянный фильтр пор 40.

При пропускании воздуха через раствор после фильтрации можно добиться окисления меди до двухвалентного состояния, а при выпаривании излишков воды можно восстановить бромидные комплексы меди, что позволило бы данный раствор использовать повторно.

Таблица 1. Бромидные комплексы меди [1]

Комплексный ион	Логарифм константы устойчивости	Цвет комплекса
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- \leftrightarrow [\text{CuBr}]^+$	$\lg\beta_1 = 0,55$	Зеленый
$[\text{CuBr}]^+ + \text{Br}^- \leftrightarrow [\text{CuBr}_2]^0$	$\lg\beta_2 = 1,84$	Коричневый
$[\text{CuBr}]^{2+} + 2\text{Br}^- \leftrightarrow [\text{CuBr}_4]^{2-}$	$\lg\beta_4 = 5,53$	Вишневый

одним и тем же лигандом, которые отличаются по цвету (таблица 1).

Если постепенно приливать воду к образовавшемуся раствору, то можно наблюдать обратные переходные процессы, обусловленные гидролизом.

В полученный раствор было помещено 0,1 г металлического серебра. В течение суток металлическое серебро переходило в раствор, и осадка в растворе обнаружено не было.

Таблица 2. Константы устойчивости бромидных комплексов серебра [2]

Комплексный ион	Логарифм константы устойчивости
$[\text{AgBr}]^0$	4,38
$[\text{AgBr}_2]^{1-}$	7,34
$[\text{AgBr}_3]^{2-}$	8,0
$[\text{AgBr}_4]^{3-}$	8,74
$[\text{AgBr}_5]^{4-}$	8,44

Таким образом, перевести в раствор металлическое серебро можно используя большую константу устойчивости его бромидных комплексов по сравнению с подобными комплексами

ми меди. А выделяется серебро из полученных растворов разбавлением, при котором выпадает легкофильтруемый осадок бромида серебра.

Список литературы

1. *Ступенчатая диссоциация бромидных комплексов меди (II) [Электронный ресурс]/ Химический портал HIMIKATUS.RU. URL: <http://www.himikatus.ru/art/demo-exp/0188>.*
2. *Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 45. р/р, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения: 15.12.2016 г.*

ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ УРАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С.П. Дубровка

Научный руководитель – ассистент С.С. Чурсин

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

Одним из перспективных и полезных направлений современной науки являются ядерные технологии, которые включают в себя три основные сферы применения – энергетика, медицина и оружие. Однако все эти сферы представляют собой совокупность большого количества различных предприятий, которые в той или иной степени взаимодействуют с ядерными материалами и являются потенциально опасными. В связи с этим, на территории Российской Федерации действует три основные системы – физическая защита, учет и контроль ядерных материалов, которые призваны обеспечить их безопасное использование, перемещение и хранение. Для полноценного функционирования данных систем необходимо обладать эффективной приборно-методической базой для установления состава образцов на качественном и количественном уровнях. Анализ рентгеновской флуоресценции способен быстро и качественно решать подобные задачи.

Флуоресценция представляет собой разрешенный по спине излучательный переход между двумя состояниями одинаковой мультиплетности: между синглетными уровнями или триплетными [1]. Характеристическое рентгеновское излучение испускается в результате перестроения электронных уровней (электронных переходах) в атоме из-за предварительного возбуждения образца, которое осуществляется намеренно одним из следующих способов: электронное, фотонное или ионное возбуждение. Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит веро-

ятностный характер, наибольшая вероятность электронного перехода характерна для ближайшей оболочки по отношению к вакантной [2]. Для проведения неразрушающего анализа наиболее применима фотонная ионизация, которая может быть реализована с использованием радиоизотопного источника или рентгеновской трубки. Важно отметить, что при проведении подобного анализа не возникают изменения самого образца и после снятия источника возбуждения свечение прекращается в течение 10^{-7} – 10^{-9} с [3]. Анализ флуоресцентного (рентгеновского характеристического) излучения образца позволяет установить его качественный и (или) количественный состав.

Целью работы является получение градуировочных характеристик флуоресценции урана в зависимости от его концентрации в растворе, в рамках разработки методики по количественному определению урана в растворах на основе рентгенофлуоресцентного анализа. Данный способ был выбран из всего многообразия физико-химических методов исследования веществ по ряду критериев: высокие экспрессность и чувствительность, низкая стоимость, простота пробоподготовки, стабильность результатов и возможность проведения неразрушающих анализов, как стабильных, так и радиоактивных образцов.

В работе проводились исследования водного раствора нитрата уранила, так как данное соединение получило широкое распространение в области атомной энергетики и используется

на многих стадиях ядерного топливного цикла. Важной особенностью исследуемого соединения является то, что уран обладает жесткой флуоресценцией, следовательно, использование метода регистрации его характеристического излучения является эффективным. Самоподсвечивание образца исключено, так как собственное излучение урана и его флуоресценция находятся в разных энергетических диапазонах. Все исследования проводились с помощью рентгенофлуоресцентной аппаратуры – аналитического комплекса Спектроскан МАКС-G. Для проведения

экспериментов было подготовлено несколько проб растворов с разными концентрациями урана. Прободготовка была выполнена путем растворения необходимой массы сухого порошка азотнокислого уранила в воде.

В результате проделанной работы были подготовлены водные растворы нитрата уранила разных концентраций и получены градуировочные характеристики, которые имеют нелинейный характер в виду возможного проявления матричных эффектов и рассеяния испускаемого излучения.

Список литературы

1. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. // Бахтияров А.В., Савельев С.К. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. – 132с.
2. Райлли Д., Энслин Н., Смит Х., Крайнер С. Пассивный неразрушающий анализ ядерных материалов: Пер. с англ. – М.: ЗАО «Издательство Бином», 2000. – 720с.

ПЕРЕРАБОТКА БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ РАСТВОРАМИ ФТОРИДА И ГИДРОФТОРИДА АММОНИЯ

С.К. Дурбаева, К.А. Моргунова

Научный руководитель – ассистент Л.Н. Малютин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kris.morgunova41@gmail.com

Бериллий нашел широкое применение в таких областях, как атомная промышленность и ядерная энергетика, авиакосмическая техника, телекоммуникации, компьютерная техника, производство сплавов и композиционных материалов для электротехнической и нефтегазовой промышленности, микроэлектронике [1]. Бериллий включен в I группу стратегических материалов. Мировые природные ресурсы бериллия (BeO) оцениваются более чем в 80 тыс. тонн (по содержанию бериллия), из которых 48,9% сосредоточено в России [2]. Из других стран наибольшими запасами бериллия обладают Китай, США и Казахстан. В настоящее время в Российской Федерации отсутствует производство бериллиевой продукции, но на территории РФ расположены уникальные бериллиевые месторождения флюоритсодержащих концентратов с примесью фенакита и бертрандита: Ермаковское, Снежное, Малышевское и др. Такое сырье не поддается переработке сернокислотным способом, так как требует высокотемпературной активации концентрата и большого водо- и энергопотребления [3]. Для эффективной, комплексной переработки подобных концентратов следует использовать

фториды аммония.

Цель данного исследования заключается в выщелачивании бериллия водными растворами фторида и гидрофторида аммония.

В качестве объекта исследования был использован флюорит-фенакит-бертрандитовый концентрат (ФФБК), произведенный Ярославским ГОКом методом флотации. Исходный концентрат содержит 1,5% BeO.

Навеску ФФБК 50 г смешивали с раствором фторида (гидрофторида) аммония различных концентраций 2%, 5%, 10 % масс. (Т:Ж=1:3) и перемешивали до образования однородной пульпы. Выщелачивание проводили в течение 5, 10, 20 и 60 минут. Пульпу фильтровали. Растворы анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP 6000 Series Thermo Scientific.

Полученные после фильтрации осадки сушили в муфельной печи при температуре 150 °С в течение 2 часов. Просушенный осадок вскрывали смесью кислот (HNO₃, HCl, H₂SO₄) с помощью микроволновой системы подготовки проб Mars One Touch Technology. После вскрытия раствор отфильтровали с последующей просушкой осадка при температуре 250 °С. Просу-

шенные осадки растворяли в «царской водке» и подвергали вторичному вскрытию в микроволновой системе подготовки проб Mars One Touch Technology. Полученные растворы анализировали на спектрометре ICAP 6000 Series Thermo Scientific.

Результаты исследования показали, что с увеличением времени степень выщелачивания Be уменьшается. Наибольшая степень выщелачивания достигается при растворении ФФБК в NH_4HF_2 концентрацией 2 % масс. при 5 мин.

Исходя из результатов исследований следует, что выщелачивание бериллия водными растворами фторида и гидрофторида аммония невозможно при данных условиях.

Также были проведены исследования по фторированию проб, массой 50 г в расплаве

NH_4HF_2 .

Было установлено, что при увеличении времени процесса с 30 до 90 мин, температуры сплавления со 180 до 220 °С и избытка количества NH_4HF_2 до 50% степень выщелачивания Be возрастает.

Наибольшая степень выщелачивания (98% Be) достигается при сплавлении ФФБК с NH_4HF_2 при 220 °С, 50% избытка NH_4HF_2 и 90 мин. в статических условиях.

Для увеличения выхода Be в фазу раствора предлагается вскрытие ФФБК проводить растворами фторидов аммония при повышенных температурах (180–220 °С).

Для осуществления данного процесса выщелачивание необходимо проводить в автоклавах при повышенных давлениях.

Список литературы

1. Большакова К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. I. Учебное пособие для вузов. Изд-во 2-е, перераб. и доп.– М.: «Высшая школа», 1976. –С.192–204.
2. Бериллий. ВИМС. URL: <http://vims-geo.ru/3819-2/polezny-e-iskopaemy-e/sector-redkih-tsvetny-h-metallov-i-nerudnogo-sy-r-ya/berilij/> (дата обращения: 11.03.2017).
3. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Малютин Л.Н., Нечаев Ю.Ю. Патент RU 2599478 С1 «Способ получения металлического бериллия» от 10.10.2016 г.

АВТОКЛАВНОЕ СОДОВОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, Ю.В. Передерин, А.Ю. Велижанский
Научный руководитель – к.т.н., ассистент Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

Целью настоящего исследования являлось определение условий максимального перевода вольфрамсодержащих соединений в раствор концентрата производства АО «Закаменск», состав которого представлен в таблице 1. При проведении исследований варьировались следующие параметры: соотношение «сода/вода»; соотношение «вольфрамовый концентрат/вода». Актуальность проведения исследований обусловлена необходимостью снижения затрат на реагенты при производстве вольфрамсодержащей продукции (оксид вольфрама, паравольфрамат аммония) и как следствие снижение себестоимости готовой продукции с целью повышения ее конкурентоспособности.

Автоклавный процесс содовой очистки был впервые предложен в СССР В.С. Сырокомским и Н.Н. Масленицким в 1931-1938 годах. В осно-

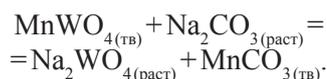
Таблица 1. Состав исходной руды

Соединение	Содержание, %
MnWO_4	48,28
FeWO_4	15,27
CaWO_4	5,39
FeS_2	1,85
CaF_2	4,38
SiO_2	1,89
TiO_2	1,50
As_2S_3	0,0003
PbS	1,56
Fe_2O_3	17,31
Al_2O_3	0,57
Итого	98

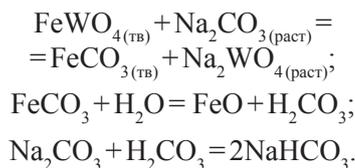
Таблица 2. Данные о содержании элементов в растворе после выщелачивания

№ п/п	Содержание соды, г	Ca, мг/л	Fe, мг/л	Si, мг/л	P, мг/л	W, мг/л	Mn, мг/л
1	250,00	16,2	3,11	29,11	727,3	80990	26,79
2	218,75	22,8	2,22	46,17	799,9	89680	23,14
3	187,50	13,9	1,82	29,19	583,5	69370	11,06
4	156,25	15,5	4,25	52,36	610,9	74910	12,70
5	125,00	11,7	2,49	40,26	510,9	75610	9,35

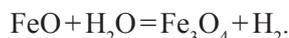
ве процесса лежит реакция [7]:



Реакция протекает полностью в правую сторону только при 2,5–4,5-кратном избытке соды сверх стехиометрии. Чем беднее концентрат, тем больший требуется избыток. Наличие примесей железа усложняет протекание процесса, т.е. вместе с основной реакцией будут протекать побочные:



Образующийся оксид железа (II) при 200–225 °С претерпевает превращение:



Образование гидрокарбоната натрия ведет к снижению концентрации Na_2CO_3 в растворе и требует большего избытка реагента [1].

Для решения данной задачи был использован горизонтальный автоклав объемом 1700

мл, оборудованный лопастной мешалкой, скорость вращения которой составляла 28 об/мин. Нагревание автоклава осуществлялось при помощи электрических нагревательных элементов с контролем температуры внутри автоклава (термопары) с точностью ± 2 °С. Для проведения процесса выщелачивания был выбран температурный режим в области 225 °С, при этом в автоклаве создавалось давление 25 атм. Процесс переработки длился 5 часов, но отсчет времени начинался только после того, как достигалось рабочее давление.

Масса реагентов в первой загрузке составляла 200 г вольфрамового концентрата, 250 г соды и 1000 мл дистиллированной воды. В последующих экспериментах изменялась масса соды с шагом 1/8 от исходной загрузки, т.е. 218,75 г во втором опыте, 187,50 г в третьем, 156,25 г в четвертом и 125,00 г в пятом.

В зависимости от массы используемой соды, в раствор переходит разное количество примесных элементов и вольфрама, содержание элементов в растворе после выщелачивания представлен в таблице 2.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г. *Металлургия редких металлов: Учебник.* – М.: *Металлургия*, 1991. – 432с.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ПОКРЫТИЙ TiON В МОДЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Е.В. Ефимова, Л.А. Леонова, Е.Л. Бойцова
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А. Леонова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eve7@tpu.ru

В настоящее время в ТПУ ведутся разработки по созданию покрытий TiON для хирургических стентов, с использованием метода реактивного магнетронного распыления, с целью

дальнейшего внедрения импортозамещающей технологии.

Цель настоящей работы – изучение поведения (растворение/химическая стойкость) Ti–

Таблица 1. Изменения массы образцов в разных растворах

	Р-р Рингера	HCl	H ₃ PO ₄	Р-р мочевины
Δm ₁ , г	-0,0014	0,0001	-0,0002	0,0001
Δm ₂ , г	0,0012	-0,0002	0,0004	0

O–N покрытий в моделях тканевых жидкостей в концентрациях, идентичных концентрациям в организме человека.

В экспериментах участвовали стальные образцы с односторонним покрытием Ti–O–N (10×10×1 мм). Объем растворов – в зависимости от площади образца согласно рекомендациям ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Образцы покрытий выдерживались в модельных растворах 0–9 дней. Далее образцы вынимались, взвешивались, а раствор анализировался на предмет обнаружения элементов покрытия. Для этих целей использовали атомно-эмиссионный анализ на спектрометре ICAP 6300 Duo. В качестве стандартных, эталонных растворов использовались первоначальные растворы.

В случае протекания реакции на однородной поверхности, скорость растворения будет изменяться пропорционально величине поверхности раздела [1].

$$R_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dC}{dt}$$

где S – удельная площадь поверхности образца, м²/г.

Список публикаций

1. Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Пустовалова А.А. Электрокинетические свойства, растворение *in vitro*, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок

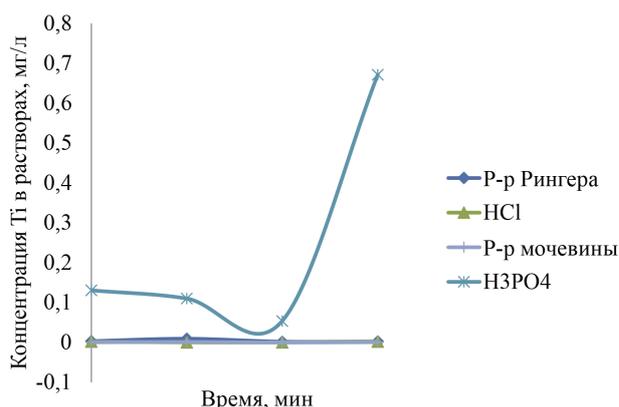


Рис. 1. Изменение концентрации Ti в экспериментальных жидкостях с течением времени

Результаты АЭА приведены на рисунке 1.

Из эксперимента видно, что в первоначальный момент времени происходит небольшой рост массы образцов (концентрация Ti в растворе не увеличивается), что, предположительно, связано с обратным осаждением ионов из растворов на тестируемых поверхностях. После 6 дней контакта образцов с жидкостями происходит растворение покрытий (концентрация Ti в растворе растет), в особенности, наблюдается в растворе ортофосфорной кислоты. Таким образом, TiON покрытия являются защитными, препятствующими коррозии основного металла стентов. Однако при формировании оксинитридных покрытий титана на стентах (толщина), работающих в условиях H₃PO₄, следует учитывать экспериментальные данные.

титана для сердечно-сосудистых стентов // Бюллетень сибирской медицины, 2015.– Т.14.– 55–66с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОДИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АФФИНАЖА РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.О. Закроев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

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

Получение редких металлов является трудной задачей – подавляющее большинство из них обладает достаточно высокой химической активностью, что ограничивает применимые методы для получения достаточно чистых металлов и увеличивает потери производства. На данный

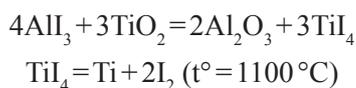
момент для получения редких металлов чаще всего используется металлургические методы, которые сопряжены с большими затратами и потерями энергии, например на разогрев шихты, а сама технология их получения практически не изменилась с 50-х годов XX века. Таки образом

Таблица 1. Расчет термодинамических величин реакции

	Al ₂ O ₃	AlI ₃	TiI ₄	TiO ₂	Σ
ΔH Дж/моль	-1675692	-307942	-92400	-255590	-1630046
ΔS Дж/(К×моль)	50,919	189,535	58,8	12,03	-515,992
				ΔG Дж/моль	-1,48·10 ⁶

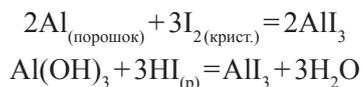
довольно актуальным является разработка новых универсальных методов получения редких металлов. Предлагается использования йодида алюминия для получения металлов из их оксидов.

В основе процесса лежат следующие реакции:

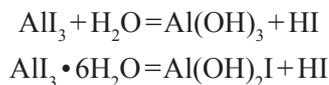


Разделение продуктов первой реакции происходит из-за сублимации йодида извлекаемого металла, который затем разлагается с образованием йода, который в дальнейшем можно использовать для синтеза йодида алюминия или йодоводородной кислоты.

В лабораторных условиях получить йодид титана можно следующими способами:



В случае получения йодида алюминия сухим методом необходимо создавать атмосферу йода для устранения образования оксида алюминия за счет реагирования с воздухом. Для уменьшения потерь йода необходимо использовать герметичный реактор. При использовании «мокрого» метода необходимо выпаривать раствор при пониженном давлении для уменьшения вероятности протекания следующих реакций:



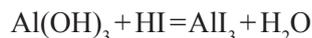
Йодид алюминия можно использовать для получения таких металлов как титан, тантал, ванадий, гафний – теоретические энтальпии реакций оксидов данных металлов с йодидом алюминия высоки и составляют -442,6 кДж/моль для титана, -2308,0 кДж/моль для ва-

надия и -3712,6 для гафния.

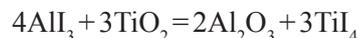
Проведены эксперименты по получению металлического титана способом непосредственного спекания диоксида титана, порошкового алюминия и кристаллического йода. После интенсивной сублимации йода на стенках тигля обнаружен порошок йодида титана коричневого цвета, который кристаллизовался из-за неравномерного температурного режима печи. На дне тигля образовался остаток белого цвета, содержащий оксиды алюминия и титана.

Учитывая неоднозначность процессов, проходящих при нагреве в тигле смеси из оксида титана, порошкового алюминия и йода, проводятся эксперименты проведением процессов несколько стадий:

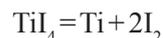
1. Получение йодида алюминия



2. Спекание йодида алюминия с оксидом титана



3. Сублимация и разложение йодида титана на раскаленной проволоке



Проведен термодинамический расчет (Таблица 1) данного процесса, который подтверждает возможность протекания процесса.

Вывод: йодид алюминия является перспективным материалом для получения редких элементов типа титана, ванадия, гафния, тантала. Основной трудностью является получение безводного йодида алюминия, поскольку получение вышеуказанных металлов в водных средах невозможно в виду гидролиза реагентов. Сухой метод лишен этого недостатка, но требует специального оборудования для уменьшения потери йода и увеличения степени реагирования.

Список литературы

1. Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 2 изд., пераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 637. – 3с.
2. Металлургия редких металлов. Зеликман А.Н., Коршкнов Б.Г.: Учебник для вузов. 2-е изд., пераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991. – 432с.

СПОСОБ ВСКРЫТИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

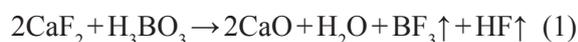
Ю.А. Захарова, О.И. Мишукова, Л.Н. Малютин, И.В. Петлин
Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель И.В. Петлин

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

Флюорит (CaF_2) – минерал, получивший практическое применение главным образом в химической промышленности для производства фторсодержащих соединений (безводного фтороводорода, плавиковой кислоты). Вследствие того, что флюоритовым рудам часто сопутствуют редкие щелочные металлы и бериллий, то поднимается проблема их комплексной переработки с извлечением всех ценных компонентов [1]. В данной работе предлагается способ вскрытия флюоритового концентрата с борной кислотой.

Наиболее распространенным методом вскрытия флюорита в промышленности является сернокислотное разложение, в ходе которого получают гипс и фтороводород. При этом, возможно извлечение щелочных металлов; Be, Li, Cs концентрируются в отходах. Также теряется до 7% фтора вследствие связывания его с кремнием в SiF_4 , тратится лишняя серная кислота на взаимодействие с кальцитом [2]. Вследствие этого необходим аналитический экспрессный метод вскрытия руды – метод, который бы позволял перевести флюорит в необходимую для анализа форму с наименьшим количеством операций и времени.

Целью работы является изучение возможности вскрытия флюоритсодержащего сырья с помощью борной кислоты. Основной реакцией является реакция сплавления флюоритового концентрата марки ФФ-98 с борной кислотой (ГОСТ 9656-75):



Навески флюорита, массой 0,5 г, и борной кислоты, соответствующей стехиометрическому значению массы, помещают в фарфоровые тигли и тщательно смешивают. Тигли отправляют в муфельную печь, где протекает основная реакция (1). Используют следующий температурный режим: 200 °С – плавление борной кислоты (1 час); 300 °С – протекание химической реакции (1 час); 800 °С – удаление летучих про-

дуктов (BF_3 и HF , 1 час). Спеки по охлаждении обрабатывают «царской водкой» – смесью кислот: 10 мл HCl и 3 мл HNO_3 (3 : 1). Спекание с кислотами происходит в муфельной печи в течение 1 часа при температуре 180 °С. Получают готовый продукт – желтый трудноотделимый от тиглей осадок. Отбирают 0,1 г осадка для анализа, помещают в автоклав и приливают смесь кислот – 3 мл HCl и 1 мл HNO_3 (3 : 1). Пробы подготавливаются к анализу в лабораторной микроволновой системе «MARS 6» по программе – мощность 280 Вт, в течение 20 мин. Полученный желтый раствор отфильтровывают через бумажный фильтр «Синяя лента». Осадков на фильтрах не наблюдается, что свидетельствует о полном вскрытии концентрата. Пробы отправляют на элементный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Степень вскрытия флюорита η рассчитывают по формуле (2). Зависимость степени вскрытия флюорита (%) от соотношения H_3BO_3 к CaF_2 согласно стехиометрии представлена на рисунке 1.

$$\eta = \frac{m_{\text{опр}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

По результатам исследования можно сделать вывод о возможности вскрытия флюорита с помощью борной кислоты, а также сделать вывод о том, что максимальный процент вскрытия наблюдается при соотношении борной кислоты к флюориту как 1,2 : 1.

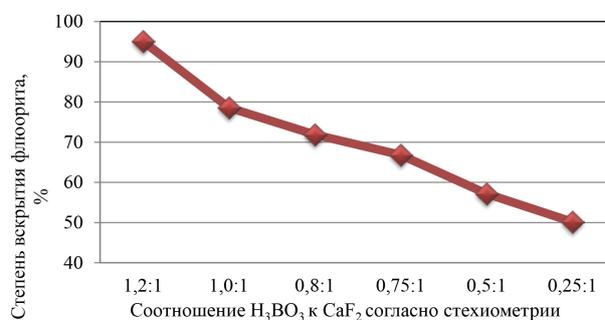


Рис. 1. Результаты исследования

Список литературы

1. Зайцев В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А.А. Новиков, В.И. Родин. – М.: «Химия», 1982. – 248с.
2. Гордиенко П.С. Перспективы комплексной переработки фторсодержащего сырья и техногенных отходов / П.С. Гордиенко, Г.Ф. Крысенко, В.А. Колзунов // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2009. – Т.4. – №12. – С.311–319.

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ЦЕРИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Н.К. Иванова, Д.В. Харламова, А.О. Штында
 Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Жилина

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, ozhilina@muctr.ru

Оксиды церия и материалы на их основе находят применение в различных областях, в частности, в качестве высокоэффективных катализаторов, в производстве топливных элементов, в биомедицинских и косметических технологиях [1]. Каталитические и другие свойства диоксидов церия зависят от способа их приготовления. Для получения оксидных материалов с необходимыми характеристиками, такими как: дисперсность, размер пор, удельная поверхность – эффективным является применение золь-гель метода. Целью работы было получение гидрозоля диоксида церия методом конденсации из сильно разбавленных растворов.

В работе были использованы разработки синтеза золей YOOH , EuOOH [2]. Особенностью получения частиц дисперсной фазы по этим методикам является проведение реакции гидролиза в сильно разбавленных растворах. Гидролиз нитрата церия (III) проводили в разбавленном растворе аммиака при интенсивном перемешивании раствора. Образующуюся твердую фазу отделяли центрифугированием, контролируя степень промывки осадка по электропроводности промывных вод. Промытый осадок пептизировали раствором азотной кислоты при одновременной обработке ультразвуком в течение 3 минут.

В результате получали агрегативно устойчивый опалесцирующий гидрозоль CeO_2 с pH дисперсионной среды 2,45 и массовой концентрацией 0,46% по CeO_2 .

Для определения концентрации диоксида церия CeO_2 в полученном золе был использован термогравиметрический метод.

Для уточнения интервала значений pH, в

котором кислые золи обладают агрегативной устойчивостью, измеряли оптическую плотность золей, имеющих разное значение pH (рис. 1).

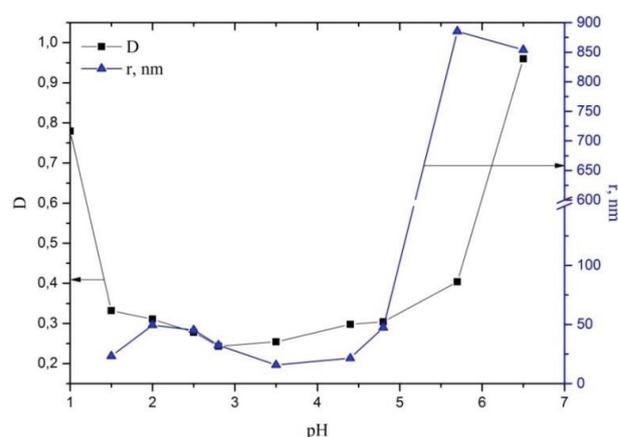


Рис. 1. Зависимости оптической плотности D и гидродинамического радиуса частиц r гидрозоля CeO_2 от pH

Гидродинамический радиус частиц CeO_2 измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Photocor Compact-Z.

Величину pH дисперсионной среды изменяли путем подкисления или подщелачивания гидрозоля. В качестве подкисляющего агента использовали водные растворы азотной кислоты, а в качестве подщелачивающего агента – водные растворы аммиака.

Из рис. 1 видно, что существует оптимальная зона pH, уход из которой ведет к коагуляции частиц, сопровождающейся ростом оптической плотности золя.

В зоне устойчивости гидрозоля CeO_2 гидродинамический радиус частиц принимает мини-

мальные значения и находится в пределах 15–50 нм. При высоких значениях рН в результате коагуляции происходит резкий рост размеров частиц гидрозоля до 800–900 нм. При снижении величины рН ниже 1,5 очевидно, происходит растворение частиц дисперсной фазы, и исследуемая система становится гомогенной. В связи

с этим, размеры частиц в этой области значений рН дисперсионной среды не удалось определить методом светорассеяния.

Полученные данные изменения оптической плотности и гидродинамического радиуса от рН хорошо согласуются между собой.

Список литературы

1. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Стивак Н.Я., Козик В.В., Иванов В.К. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2016. – 476с.
2. Малова А.В., Гродский А.С., Белова И.А. // Коллоидный журнал, 2016. – Т.78. – №4. – С.450–457.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФТОР-ИОНА В РАСТВОРАХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ

В.С. Кононенко

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vsk22@tpu.ru

В водных растворах ионы фтора способны образовывать прочные комплексные, иногда нерастворимые соединения с Al, Fe, Si, Zr, U, Ti и другими элементами. Некоторые соединения, например, AlF_3 , растворимы в воде, но очень мало диссоциируют и почти не подвергаются гидролизу [1]. Эти свойства соединений фтора широко используются в химическом анализе для определения и отделения ряда элементов, а также для определения ионов фтора [2].

Для методов, основанных на образовании или разложении соединений фтора, характерны следующие группы реакций:

- 1) осаждение труднорастворимых фторидов (CaF_2);
- 2) образование труднорастворимых комплексных соединений фтора (типа $Na_3[AlF_6]$);
- 3) образование растворимых малодиссоци-

ированных соединений (ThF_4 или ZrF_4);

4) кислотно-основные реакции комплексных фторидов (образование кремнефторидов) [3].

За основу был взят ГОСТ 4518-75 на определение массовой доли фтористого аммония, в котором навеска препарата растворяется в воде с прибавлением раствора формалина и фенолфталеина и титруется раствором гидроксида натрия концентрации 0,5 моль/дм³ [4].

В данной работе проведено титрование различных фтораммонийных комплексов металлов, таких как, $(NH_4)_3ZrF_7$, $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_2FeF_5$ и $(NH_4)_2SiF_6$. Данные соединения получены в лабораторных условиях. Методом рентгенофазового анализа установлено, что содержание полученных веществ не менее 98%.

Навеска образца растворялась в 25 мл воды.

Таблица 1. Титрование фторсодержащих соединений

Соединение	$m_{\text{навески}}, \text{ г}$	$C_{\text{NaOH}}, \text{ моль/л}$	$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	$V_{\text{NaOH}}^{\text{теор}}, \text{ мл}$	Ошибка, %
$(NH_4)_2SiF_6$	0,100	1	4,47	4,49	0,45
$(NH_4)_3ZrF_7$	0,400		10,3	10,06	2,39
$(NH_4)_2TiF_6$	0,200		7,87	6,06	29,87
$(NH_4)_2FeF_5$	0,100		3,5	2,68	30,60
Смесь $(NH_4)_2SiF_6$ и $(NH_4)_3ZrF_7$	по 0,100		7,55	7,01	7,71

К полученному раствору приливалось 25 мл формалина с дальнейшим перемешиванием. В качестве индикатора использовался фенолфталеин в объеме 3–5 капель. Титрование проводилось до появления устойчивой розовой окраски раствора. Опыт осуществлялся не менее 3 раз.

Для различных веществ погрешность определения количества фтор-иона с помощью титрования раствором гидроксида натрия различна.

Погрешность при титровании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с растворенной навеской массой 0,100 г в среднем составила 0,45%, раствора $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ с навеской 0,400 г – 2,39%, смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ по 0,100 г каждого вещества – 7,71%.

Список литературы

1. Шапиро С.А. Аналитическая химия: Учебник для учащихся техникумов / Шапиро С.А., Шапиро М.А. 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. школа, 1979. – 384с.
2. Бабко А.К. Количественный анализ / Бабко А.К., Пятницкий И.В. 2 изд., пер. и доп. – М.: «Высшая школа», 1962. – 508с.
3. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. – М.: Химия, 1966. – 1112с.
4. ГОСТ 4518-75. Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 8с.

СИНТЕЗ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СОЛЕВОГО ГИДРОЛИЗА

П.В. Корнев, М.В. Мастрюков

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Чижевская

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности
111141, Россия, г. Москва, ул. Электродная 2, pas-kornev@rambler.ru

Современные требования к аккумуляторам предполагают, прежде всего, их долговечность, безопасность, надёжность в работе и невысокую стоимость. В связи с этим перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (комбинация анода из металлического лития или литированного углерода и катода, способного к обратимой интеркаляции лития, например, из оксида лития или переходных металлов) вытесняют более громоздкие и менее энергоёмкие никель-кадмиевые и никель-металл-гидридные аккумуляторы, находя всё более широкое применение в различных областях техники.

В настоящее время наиболее перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов является $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ шпинельной структуры. Данный материал обеспечивает хорошие разрядные характеристики при среднем

Погрешность при титровании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ с растворенной навеской массой 0,200 г составила 29,87%. Она обусловлена длительным выпадением осадка $\text{Ti}(\text{OH})_4$, в течение 24 часов.

Погрешность при титровании раствора $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_5$ с растворенной навеской массой 0,100 г составила 30,60%, которая обусловлена выпадением осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ желтого цвета, что мешает определению конечной точки титрования.

Метод титрования раствором NaOH прост в применении. В некоторых случаях погрешность титрования имеет допустимое значение (до 5%), что говорит о целесообразности использования данного метода.

потенциале 1,5 В. При этом в процессах интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития деформация кристаллической решетки практически отсутствует, что позволяет выдерживать десятки тысяч циклов заряда-разряда без потери емкостных характеристик. Теоретическая удельная ёмкость заряда которого составляет 175 мА•ч/г (практическая обычно не превышает 150–160 мА•ч/г).

Существует несколько основных способов синтеза титаната лития: твердофазный, золь-гель, гидротермальный и их разновидности.

Настоящие исследования направлены на изучение условий синтеза с применением титанового прекурсора, полученного из раствора тетраоксида титана методом солевого гидролиза.

Синтез $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ методом солевого гидролиза раствора пентохлорида титана включал себя

следующие стадии:

1. Получение титанового прекурсора методом солевого гидролиза при температуре $135 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и при соотношении $\text{TiO}_2/\text{LiCl} = 0,28-0,32$.

2. Смешивание высушенного прекурсора с солью лития (Li_2CO_3 или $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), избыток лития – 6%, время перемешивания 10–15 минут.

3. Термообработка (синтез) шихты при температуре 850°C в течение 5 часов с использованием Li_2CO_3 . Синтез ведут в алундовых ювелях с крышкой. Материал не требует последующего измельчения.

Солевой гидролиз раствора тетраоксида титана проводили в солевой ванне хлорида лития с концентрацией $\text{LiCl} - 45\%$ при температуре кипения 135°C .

В процессе гидролиза весь хлор-ион, содержащийся в растворе тетраоксида, выведен через конденсатор в виде 36%-ной соляной кислоты.

Пульпу, содержащую раствор хлорида лития и титановый прекурсор, фильтровали, маточный раствор использовали совместно с промывной водой в следующем эксперименте.

Промытый прекурсор сушили при темпера-

туре 100°C . Высушенный прекурсор представлял собой белый рассыпчатый порошок состава $\text{TiO}_{1,6}(\text{OH})_{0,8}$, имеющий по данным рентгенофазового анализа первичные частицы размером 5–6 нм со средним размером конгломератов 4,4–5,6 мкм. После синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ средний размер частиц составляет 6,1 мкм.

Характеристика материала:

1. Максимальная начальная разрядная емкость лежит в интервале 158–160 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ при теоретической 175 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$.

2. Установлено, что емкость снижается при росте тока нагрузки. При возвращении тока нагрузки к малым значениям емкость полностью восстанавливается.

3. Деграция электродов при циклировании близка к нулю.

4. Методом РФА установлено, что параметр элементарной ячейки полученных порошков составляет 8,338–8,358 Å, размер ОКР составляет ~60–70 нм, реальный размер частиц лежит в пределах 30–40 нм.

Проведенные исследования показывают, что метод солевого гидролиза раствора пентоксида титана является перспективным и практически значимым.

Список литературы

1. Сибиряков Р.В., Кудрявцев Е.Н., Агафонов Д.В., Нараев В.Н. Пиролитический синтез анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из титанил-

карбоната лития // *Современные проблемы науки и образования*, 2012. – №5.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРИДА И ФТОРИДА ДИСПРОЗИЯ

Я.В. Кучукова

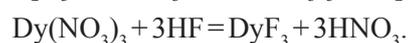
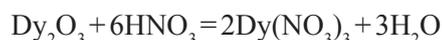
Научные руководители – к.б.н., доцент А.С. Сачкова; д.х.н. Р.И. Крайденко

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

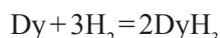
Соединения диспрозия представляют большой научный и практический [1–5] интерес благодаря своим необычным физическим и химическим свойствам [1–3]. В связи с чем, изучение характеристик и разработка новых специальных способов получения данных соединений приобретают все большую актуальность, обусловленную необходимостью получения материалов с управляемыми физико-химическими и электрофизическими свойствами.

Целью данной работы является исследование структуры и свойств соединений диспрозия. В качестве объектов настоящего исследования выбраны фторид и гидрид диспрозия.

В работе был получен мелкодисперсный осадок трифторида диспрозия методом осаждения фторида из водных растворов в соответствии со следующими реакциями:



Синтез гидрида диспрозия в настоящем исследовании проводился в кварцевой трубе при действии потока водорода на металлический диспрозий по следующей реакции:



Состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Был выполнен анализ спектров исследуемых образцов полученных на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале от 10° до 90° (2θ) с шагом сканирования $0,02^\circ$ и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов и расчет областей когерентного рассеяния проводился с использованием базы данных JCPDS.

На основании полученных данных РФА установлено, что образец фторида диспрозия – хорошо окристаллизованный и однородный по параметрам решетки материал. Вещество идентифицировано как DyF_3 . Неравенство $a \neq b \neq c$ ($a=6,45 \text{ \AA}$, $b=6,93 \text{ \AA}$, $c=4,37 \text{ \AA}$) и углы равные 90° указывают на параметры ромбической кристаллической решетки.

Образец гидрида диспрозия представляет собой монофазный продукт состава DyH_3 , имеющий пространственную группу элементарной ячейки с размерами $a=b=3,65 \text{ \AA}$; $c=6,36 \text{ \AA}$, где $a=b \neq c$ и углами $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, а также группа симметрии кристалла относится к гек-

сагональной сингонии.

Воздействие условий окружающей среды на надежность и устойчивость исходных материалов занимает особое место при прогнозировании свойств и дальнейшей эксплуатации материалов. Установление характера влияния температуры и повышенной влажности позволяет нам говорить о коррозионной стойкости материала.

В данной работе исследована коррозионная устойчивость гидрида диспрозия в кислом (HCl , $C=0,1 \text{ M}$) и щелочном растворах (NaOH , $C=0,1 \text{ M}$). Согласно экспериментальным данным в кислой среде образец гидрида диспрозия подвергается гидролизу степень которого составляет $\approx 65\%$. Коррозия под действием кислой среды проходит через стадию пассивации и сопровождается укрупнением образцов. Аналогично действие щелочной среды на гидрид диспрозия. Степень гидролиза для NaOH имеет значение $\approx 48\%$.

Таким образом, данные методы получения гидрида и фторида диспрозия могут быть использованы для получения функциональных материалов. Настоящая работа является основой для дальнейшего изучения закономерностей формирования структурных, микроструктурных, электрофизических и магнитных характеристик соединений диспрозия.

Список литературы

1. Fu K., Li G., Li J., Liu Y., Tian W., Li X. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.– Vol.696.– P.60–66.
2. Lin S., Tang Jinkui // *Polyhedron*, 2014.– Vol.83.– P.185–196.
3. Bartůňka V., Rakb J., Sofera Z., Králb V. // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013.– Vol.149.– P.13–17.
4. Wang Xiaoli1, Zhao Linal, Ding Kaihong, Cui Shengli, Sun Yongcong, Li Musen // *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016.– Vol.45.– Issue 2.– P.309–314.
5. Попов А.Г., Василенко Д.Ю., Пузанова Т.З., Шитов А.В., Власюга А.В. // *Физика металлов и материаловедение*, 2011.– Т.111.– №5.– С.493–501.

ВЫБОР ПОЛИРУЮЩЕГО ТРАВИТЕЛЯ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

Л.А. Леонова, У.В. Павлюк

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

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

Титан является инертным металлом по отношению к биологической среде, обладает высокой коррозионной стойкостью и уникальными

техническими свойствами. Благодаря этому титан применяют в медицине для восстановления функций костной ткани в травматологии и/или

в качестве стентов в сердечнососудистой хирургии [1]. Стент – это упругая металлическая конструкция, которая помещается в просвет полых органов и обеспечивает расширение участка сосуда [2]. В качестве материала для стентов используют титан с покрытием на основе оксинитрида титана [3]. Для обеспечения жесткого сцепления металла и оксинитридного покрытия необходимо проводить подготовку металлической подложки: очистку, шлифование, обезжиривание, травление [4].

Цель данной работы – выбор полирующего травителя титана, для последующего нанесения оксинитридного покрытия титана методом реактивного магнетронного распыления.

Экспериментальным путем установлено, что металлическая подложка должна иметь отполированную поверхность без микрошероховатостей.

Работа включала несколько этапов: первый этап подготовки металла – очистка, механическое удаление загрязнений, второй этап – шлифование наждачной бумагой, третий этап – полирование с помощью пасты ГОИ и войлока, четвертый этап – обезжиривание поверхности для удаления масляных и жировых загрязнений, пятый этап – травление, как правило, в растворах кислот.

Таким образом, в работе ставились задачи: изучить поведение титана в травителях сложных составов: 1 – $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{F}$; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$.

Основное требование, предъявляемое к полирующему травителю: быстро и равномерно растворять окалину и газонасыщенный слой, стравливая микронеровности. Этому условию

удовлетворяют кислотные растворы, которые содержат фторид-ион, например, плавиковая кислота и ее соли [5]. При введении плавиковой кислоты происходит быстрое травление и одновременно снижается содержание водорода в системе. Однако, плавиковая кислота токсична, поэтому лучше применять аммоний фтористый. Кроме фторид-иона процесс полирующего травления проходит эффективнее в присутствии Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

Образцы титана марки ВТ1-0 с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм помещались в полирующие травители: 1 – HCl (1,7н) + NH_4F ; 2 – H_2SO_4 (3,4н) + HNO_3 (1,7н) + NH_4F (все реагенты – ч.д.а). Объем травителя выбирался в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009 [6]. Процесс травления проводился в течение 2–5 мин. при температуре 34–42 °С в статических и динамических режимах.

Данные экспериментов снимались гравиметрическим методом и металлографическим микроанализом с использованием микроскопа METAM PB-22.

Опыты доказали, что выбранные кислотные травители с добавлением соответствующих ионов способствуют уменьшению шероховатости и снижению массы с достаточно высокой скоростью. Использование металлографического микроскопа позволило отследить изменение микрорельефа поверхности титана.

Выбранные травители (1 – $\text{HCl} + \text{NH}_4\text{F}$; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$) могут использоваться в качестве полирующих растворов для обработки металлического титана перед нанесением оксинитридного покрытия титана.

Список литературы

1. Крюков Н.Н. Ишемическая болезнь сердца, ее профилактика, лечение, диагностика и способы контроля. – Самара: Волга-Бизнес, 2007. – С.24.
2. Чигарев А.В., Михасев Г.И., Борисов А.В. Биомеханика. – Минск: Издательство Грещцова, 2010. – 284с.
3. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пустовалова А.А. // Известия вузов. Физика, 2013. – Т.56. – №10. – С.35–40.
4. Скворцов К.Ф. Подготовка поверхностей деталей для нанесения покрытий. – Москва: Машиностроение, 1980. – 64с.
5. Усова В.В., Плотникова Т.П., Кушакевич С.А. – Москва: Металлургия, 1984. – 128с.
6. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Приготовление проб и контрольные образцы. Стандартинформ. – М., 2010. – Ч.2. – С.16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИДА ЛАНТАНА С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

С.В. Литовкин, К.В. Обмуч

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

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

В современной наукоемкой промышленности не обойтись без применения лантана. Он используется как легирующая добавка к алюминиевым, магниевым сплавам, для изготовления фотокатодов, люминофоров, оптических стекол.

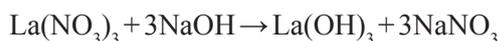
В практических способах получения металлического лантана, исходным сырьем служат его безводные хлориды. Безводные хлориды лантана получают хлорированием его оксидов различными хлорирующими агентами. В качестве таковых применяют хлористый водород, монохлорид серы, хлор в присутствии углерода, хлористый аммоний и др.

Наиболее предпочтительным хлорирующим агентом является хлорид аммония (NH_4Cl). Это связано с его экологической безопасностью, простотой транспортировки и хранения, возможностью его регенерации и повторного использования.

Для получения хлоридов лантана с использованием NH_4Cl хлорируют его оксиды. Опубликовано множество статей по исследованию взаимодействия оксида лантана с NH_4Cl [1–3].

Для синтеза хлорида лантана при взаимодействии с NH_4Cl можно использовать его гидроксид ($\text{La}(\text{OH})_3$). Информация по взаимодействию $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl нами в литературе не найдена. В связи с этим была поставлена цель работы: исследовать взаимодействие $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl при нагревании.

Синтезировали $\text{La}(\text{OH})_3$ по реакции обмена. К раствору нитрата лантана и добавляли трехкратный избыток (от стехиометрического соотношения) гидроксида натрия:



Полученный $\text{La}(\text{OH})_3$ отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре. Процесс промывки вели до pH среды 6–7, величину pH проверяли лакмусовой бумажкой.

Для исследования взаимодействия $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl применяли термогравиметрический анализ (ТГА), который проводили на анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от 20 до 400 °С в воздушной атмосфере. Скорость нагре-

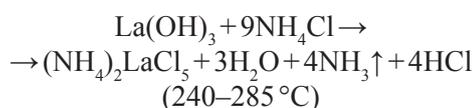
вания составляла 10 °С/мин. Анализ проводили с навесками $\text{La}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{Cl}$, смешанными в мольном соотношении равном 1:3, 1:6, 1:9, 1:12, 1:15, 1:18 и 1:21. Масса навески, для всех пропорций, составляла 10,0 мг.

На полученных термограммах наблюдаются три эндотермических эффекта. Было определено, что первый эндоэффект, при температуре 187 °С связан с фазовым переходом NH_4Cl в α -форму; второй эндоэффект, в диапазоне температур от 240 до 285 °С, является результатом возгонки NH_4Cl и реакции хлорирования; третий эндоэффект, в диапазоне температур от 288 до 305 °С является результатом разложения комплексных соединений и образования хлорида лантана.

Идентификацию фазового состава исходной смеси и твердых продуктов взаимодействия $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl при нагревании, осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Шихтованные навески $\text{La}(\text{OH})_3 : \text{NH}_4\text{Cl}$ в мольном соотношении 1:9, выдерживали в течение двух часов при температурах, соответствующих эндотермическим эффектам ТГА анализа. Анализ проводили на дифрактометре Rigaku-D/Max-2500/PC (CuK α -излучения, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), при комнатной температуре, в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Идентификация была выполнена с использованием каталогов PDF.

По данным РФА были идентифицированы следующие соединения: пентахлоролантанат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$, PDF 04-010-0397), оксихлорид лантана (LaOCl , PDF 00-019-0656) и безводный хлорид лантана (LaCl_3 , PDF 00-012-0605).

Предположительный процесс взаимодействия $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl описывается уравнениями:



Таким образом, нагревание смеси $\text{La}(\text{OH})_3$ с NH_4Cl в диапазоне температур от 240 до 285 °С приводит к образованию двойного хлорида

$(\text{NH}_4)_2\text{LaCl}_5$, который разлагается при температуре 288–305 °С до безводного LaCl_3 .

Список литературы

1. Марковский Л.Я., Лесина Э.Я., Омельченко Ю.А. // Прикладная химия, 1974.– Т.47.– №2.– С.2392–2397.
2. Варфоломеев М.Б., Абрамец В.А., Шамрай Н.Б. // Журнал неорганической химии, 1982.– Т.27.– №7.– С.1697–1700.
3. Guo-cai ZHU, Fu-ping LI, Ming-gui XIAO // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003.– Vol.13.– №6.– P.1454–1458.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.С. Макулова, К.А. Малышева, И.А. Белова, А.Г. Васин, И.В. Деркачева, Е.Д. Кузнецова
Научный руководитель – к.х.н., доцент И.А. Белова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9

Для получения новых материалов с заданными улучшенными свойствами в таких отраслях, как медицина, атомная и лазерная техника, оптическое приборостроение, производство стекла и керамики используют высокодисперсные вещества на основе соединений редкоземельных элементов. Такие системы обладают рядом уникальных характеристик [1, 2]. Одним из таких свойств является возможность образования пространственных структур.

Были проведены реологические исследования при помощи ротационного вискозиметра «Реотест-2». Исследуемые нанодисперсные системы кислородсодержащих соединений (к.с.с.)

иттрия, самария и гадолиния были синтезированы методом прямой конденсации [3].

В результате исследований получены кривые течения и эффективной вязкости для гидрозолей к.с.с. иттрия, самария и гадолиния различных концентраций дисперсной фазы. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены реологические кривые для гидрозоля на основе к.с.с. самария. Аналогичные зависимости были получены для системы к.с.с. иттрия и гадолиния.

Уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига свидетельствует о том, что система обладает свойством псевдопластичности. При больших скоростях сдвига происходит практи-

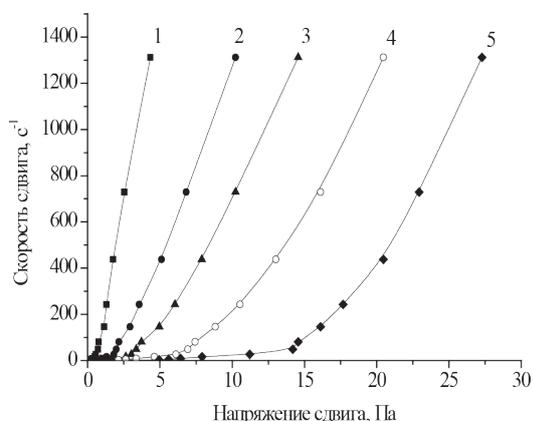


Рис. 1. Кривые течения гидрозоля к.с.с. самария при различных концентрациях дисперсной фазы: 1 – 12,5 г/л; 2 – 25 г/л; 3 – 27 г/л; 4 – 31 г/л; 5 – 35,3 г/л (в пересчете на оксид самария)

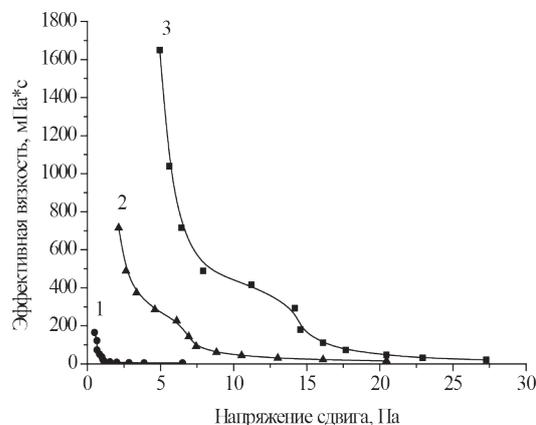


Рис. 2. Кривые эффективной вязкости гидрозоля к.с.с. самария при различных концентрациях дисперсной фазы: 1 – 20 г/л; 2 – 31 г/л; 3 – 35,3 г/л (в пересчете на оксид самария)

Таблица 1. Максимальные и минимальные вязкости исследуемых гидрозолей

Исследуемая система	Концентрация дисперсной фазы, г/л	η_{\max} , мПа·с	η_{\min} , мПа·с
к.с.с. иттрия	75,0	1740	3,3
к.с.с. самария	35,3	1650	2,9
к.с.с. гадолиния	28,3	1500	3,0

чески полное разрушение структуры. Из представленных зависимостей также следует, что с ростом концентрации золя максимальные значения эффективной вязкости резко возрастают. В таблице 1 приведены значения минимальных (η_{\min}) и максимальных эффективных вязкостей (η_{\max}) для исследуемых гидрозолей с указанными концентрациями.

На рис. 3 представлены кривые течения для концентрированного золя кислородсодержащего соединения иттрия, полученные в режиме нагрузки и разгрузки системы. На приведенной зависимости наблюдается петля гистерезиса, что указывает на тиксотропное поведение системы. Следовательно, связи между частицами в структурированной сетке обладают обратимым характером.

Список литературы

1. Reisfeld R. // *Optical Materials*, 2006. – Vol.28. – Issues 1–2. – P.64–70.
2. Bridot J., et al. // *Am. Chem. Soc.*, 2007. – Vol.129. – P.5076–5084.
3. Малышева К.А., Белова И.А., Васин А.Г., Жилина О.В. // *Бутлеровские сообщения*, 2016. – Т.46. – №6. – С.81–86.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МОКС-ТОПЛИВА

М.С. Малышев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

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

Керамическое МОКС-топливо (от англ. *Mixed oxide*) представляет собой смесь оксидов PuO_2 и UO_2 и в настоящее время является одним из самых перспективных видов топлива для ядерных реакторов, поскольку выделение энергии при распаде 1 грамма плутония эквивалентно энергии, выделенной при распаде 100 грамм извлеченного из ОЯТ урана, энергии выделяющейся при сжигании 1500–3000 кубометров природного газа, 2–4 тонн угля или 1 тонны нефти. Также использование МОКС-топлива по-

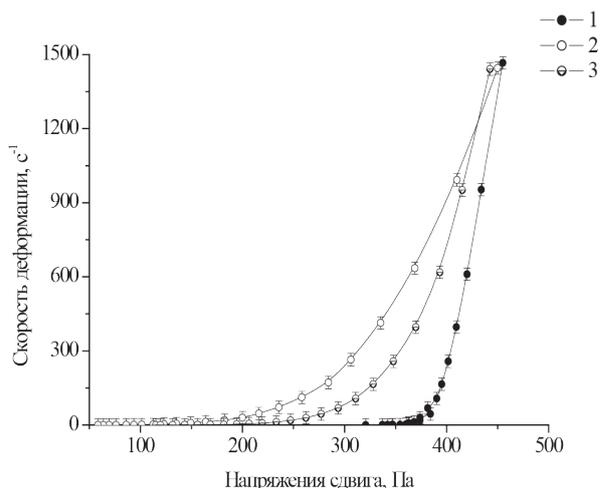


Рис. 3. Кривые течения гидрозоля к.с.с. иттрия ($c = 75$ г/л по Y_2O_3), полученные в режиме: нагрузки (1), разгрузки (2) и нагрузки через 10 мин. после разрушения первоначальной структуры (3)

Таким образом, в ходе проделанной работы были получены кривые течения и эффективной вязкости для гидрозолей к.с.с. иттрия, самария и гадолиния. Показано, что в данных системах образуются структуры, обладающие тиксотропными свойствами.

продукции (спеченной МОКС-таблетки) (плотность, пористость, гомогенность распределения металлов, однородность образовавшихся твердых растворов).

В данной работе проводились исследования по влиянию общего времени вихревого размола смеси порошков диоксидов урана и плутония на насыпную плотность измельченной смеси при прочих равных условиях: соотношение масс порошков в смеси, общая масса навески порошков, частота магнитного поля аппарата вихревого размола.

Для смешения и одновременного размола порошков используется электромагнитный аппарат вихревого размола, где в магнитном поле порошки измельчаются ферромагнитными иглами, причем материал, из которого изготовлены иглы и реакционный стакан, должен минимизировать попадание частиц металла в основную смесь. Обработка смеси производилась в магнитном поле частотой 50 Гц, причем общее время обработки складывается из нескольких циклов для устранения перегрева основной смеси и аппарата ВР.

В результате получения экспериментальных данных видно, что насыпная плотность имеет

Зависимость насыпной плотности от времени смешения

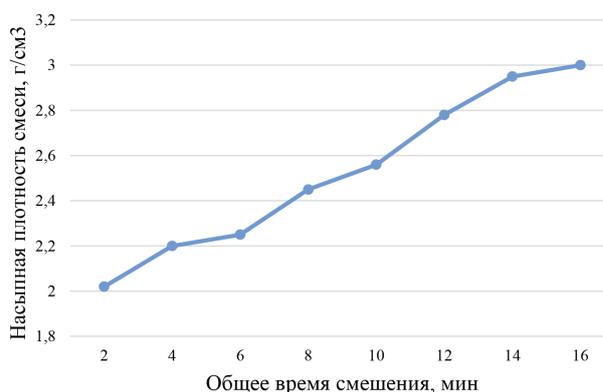


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности от времени смешения порошков

практически прямую зависимость от времени смешения, но при времени обработки больше 14 минут плотность практически прекращает изменяться, в конечном итоге перестает зависеть от времени, это обуславливается достижением минимально возможного размера частиц смеси.

Также при длительной обработке смеси возможно уплотнение смеси в результате перегрева, при этом порошок начинает «прилипать» к стенкам реакционного стакана и к иглам, что пагубно влияет на характеристики основной смеси.

Список литературы

1. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Кашинов А.И., Меньшикова Т.С. *Высокотемпературное ядерное топливо.* – М.: Атомиздат, 1978.
2. Жиганов А.Н. и др. *Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива.* – Томск: SST, 2002. – С.61–91.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ РАДИОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.А. Малышева^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров²

¹ФЯО ФГУП «Горно-химический комбинат»

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vikata1@mail.ru

На различных переделах радиохимического производства образуются серебросодержащие продукты. К ним относятся рафинаты экстракционного передела радиохимической переработки ОЯТ и производства смешанных оксидов (МОКС-производства). Удаление серебра из продуктов радиохимического производства обу-

словлено его каталитической активностью и является необходимым условием при упаривании рафинатов, их последующем кондиционировании и отверждении. Используемые на текущий момент технологические схемы не предусматривают количественное отделение серебра из азотнокислых растворов. Изучение способов

извлечения серебра, удовлетворяющих условиям радиохимического производства, вызвано как технологической целесообразностью, так и получением ценного компонента в концентрированном и пригодном для дальнейшей переработки виде.

В настоящее время разработано множество методов регенерации серебра из жидких серебросодержащих отходов, в основе которых лежат реакции осаждения, электролитические и сорбционные процессы. Однако существующие способы либо не обеспечивают полноту выделения серебра, либо не учитывают особенности поведения актиноидов при извлечении серебра, что приводит к изменению в растворе их исходных форм и отделению совместно с серебром.

Целью данной работы является разработка способа извлечения серебра из азотнокислого актиноид-содержащего раствора без существенного изменения ионного состава раствора и концентрации актиноидов в растворе. Для выполнения поставленной задачи предлагается использовать бессолевого восстановителя, продуктами разложения которого являются простые газообразные вещества и вода, слабый комплексообразователь, обеспечивающий одновременное получение легковосстанавливающихся до твердофазных форм комплексных соединений серебра и устойчивых в растворе комплексных соединений актиноидов.

В качестве комплексообразователя использовали аминокислоту (глицин), образующую в кислых средах с ионами серебра аддукты за счет координации с неподеленными электронными парами атомов кислорода карбоксильной группы, константы устойчивости которых малы ($\lg K < 1$) [1], а с ионами лантанидов и

актининов – более устойчивые внутрисферные монодентатные комплексы [2]. Восстановление серебра до твердофазных форм из комплексного соединения с аминокислотой проводили карбогидразидом.

В ходе лабораторных исследований азотно-кислый серебросодержащий раствор нейтрализовали гидразин-гидратом или глицином до pH 0,8–1,0, затем вносили комплексообразователь до мольного соотношения между глицином и азотной кислотой в интервале (2,0:1)–(3,6:1) для поддержания рабочего pH раствора в диапазоне 1,0–2,5, повышали температуру реакционной среды до 50–80 °С, вводили карбогидразид в мольном соотношении к серебру (0,1:1)–(1:1), процесс восстановления вели в течение 40–60 мин. с последующим отделением и растворением осадка в азотной кислоте с концентрацией 410 г/л. Аналитический контроль проб на остаточное содержание серебра в растворе после извлечения осуществляли методами атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии. Удельную активность растворов до и после выделения серебра оценивали гамма-спектрометрическим способом. Оценку величины зерен выделяемого металлического серебра проводили с использованием системы Zetasizer Nano.

Лабораторную апробацию проводили на серебросодержащем продукте идентичном рафинату экстракционного передела МОКС-производства. Разработанный способ позволяет получить в объеме раствора быстро оседающий крупнокристаллический (с преобладающим размером зерна 5–9 мкм) и хорошо фильтруемый осадок металлического серебра. Выход серебра в осадок составил 99,8% при коэффициенте очистки от америция более $3,1 \cdot 10^4$ [3].

Список литературы

1. Болотин С.Н. Координационная химия природных аминокислот. – М.: ЛКИ, 2008. – 238с.
2. Tanner S.P., Choppin G.R. // *Inorganic Chemistry*. 1968. – Vol.56. – №10. – P.2046–2048.
3. Жабин А.Ю., Дьяченко А.С., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Алексеенко В.Н., Малышева В.А. Заявка на изобретение №2016103363 от 02.02.2016.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ (Be(OH)₂) ИЗ ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТА АММОНИЯ

Л.Н. Малютин

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.Н. Дьяченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, prof1990@tpu.ru

В Томском политехническом университете была разработана фтороаммонийная технология переработки бериллийсодержащих материалов [1]. По данной технологии природное или техногенное бериллийсодержащее сырье сплавляют с гидрофторидом аммония при 180–200 °С. Фторированный продукт растворяют в воде. Нерастворимый осадок, представляющий собой смесь фторидов кальция, алюминия и магния, отфильтровывают и направляют на утилизацию. Бериллийсодержащий раствор очищают от примесей кремния, железа и алюминия при повышенных уровнях pH добавлением NH₄OH. После удаления осажденных примесей раствор упаривают, производят кристаллизацию тетрафторобериллата аммония ((NH₄)₂BeF₄). Далее из (NH₄)₂BeF₄ термическим разложением получают фторид бериллия (BeF₂). Из фторида, в свою очередь, магниетермическим восстановлением получают металлический бериллий. Целью дальнейших исследований являлась переориентация разработанной фтороаммонийной технологии получения металлического бериллия на получение гидроксида бериллия (Be(OH)₂).

Гидроксид бериллия является наиболее необходимым продуктом переработки бериллийсодержащего сырья. Be(OH)₂ используют для получения медно-бериллиевых сплавов (бериллиевых бронз). Производство данных сплавов является наиболее много тоннажным среди всего ассортимента бериллиевой продукции [2].

Получить Be(OH)₂ прямым осаждением из очищенного раствора (NH₄)₂BeF₄ путем осаждения с помощью NH₄OH не удалось. При использовании в качестве осадителя соды или гидроксида натрия выход осадка Be(OH)₂ находился на уровне 54–60%, что соответствует литературным данным [3]. При добавлении 100%-ного избыточного количества осадителя, содержащего катионы натрия, образовался тетрафторобериллат натрия (Na₂BeF₄). Невозможность полного выделения бериллия в фазу гидроксида при высоких уровнях pH=10–12 связана с высокой прочностью комплексного аниона BeF₄²⁻.

Далее очищенный раствор тетрафторобе-

риллата аммония упаривали, производили кристаллизацию (NH₄)₂BeF₄. Кристаллы тетрафторобериллата аммония подвергали термической диссоциации при 400–450 °С и при 780–800 °С согласно разработанной технологии [1]. В первом случае (при 400–450 °С) был получен продукт состава NH₄Be₂F₅. Продуктом термической диссоциации при 780–800 °С являлся фторид бериллия (BeF₂). Из полученных фтористых солей готовили растворы с концентрацией 20 % масс. Растворы обрабатывали 25 %-ной аммиачной водой при 25 °С и постоянном перемешивании. По достижению каждого последующего уровня pH пульпе, образующейся в результате щелочного гидролиза, давали настояться в течение 1 часа, затем фильтровали с использованием фильтров «Синяя лента». Осадки сушили при 150 °С и прокаливали при 800–850 °С. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выход Be(OH)₂ в зависимости от уровня pH

Уровень pH	Выход Be(OH) ₂ при обработке раствора NH ₄ Be ₂ F ₅ , %	Выход Be(OH) ₂ при обработке раствора BeF ₂ , %
6	1,35	9,58
7	4,20	9,83
8	21,35	50,84
9	10,00	7,47
10	7,50	2,76
11	9,70	2,27
12	4,70	5,77
Итого:	58,80	88,52

Выход в фазу гидроксида в наибольшей степени достигается при обработке раствора фторида бериллия аммиачной водой, при pH=12 выход составил 88,52%. Полностью осадить бериллий из раствора BeF₂ не представляется возможным, так как при росте концентрации NH₄F инициируется обратная реакция фторирования Be(OH)₂.

Список литературы

1. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Малютин Л.Н., Нечаев Ю.Ю. Способ получения металлического бериллия. Патент RU 2599478 от 23.03.2015 г.
2. Beryllium Science & Technology Association (BeST). *Uses of Beryllium*. URL: <http://beryllium.eu/about-beryllium/critical-applications/> (дата обращения 28.02.2017).
3. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий. Химическая технология и металлургия. – М: Атомиздат, 1960. – С.43–53.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ РУД ФТОРИДОМ АММОНИЯ

Р.О. Медведев, В.В. Орлов
 Научный руководитель – к.б.н., доцент, А.С. Сачкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rodionmedvedev7@gmail.com

Ванадийсодержащие титаномагнетитовые руды считаются одними из наиболее перспективных видов нетрадиционных руд и являются важным источником железа, ванадия и титана [1]. Всего на территории России найдено и оценено более 40 титаномагнетитовых месторождений. Несмотря на то, что титаномагнетитовые руды давно используются в качестве сырья для получения чугуна, стали и солей ванадия [2], технология их переработки продолжает непрерывно развиваться. Это связано с проблемой комплексности использования сырья.

На сегодняшний день существует несколько способов переработки титаномагнетитовых руд. Наиболее перспективными среди технологий вскрытия руд являются фторидные технологии, преимущества которых: экологичность, приемлемость использования реагентов и низкая стоимость. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде, или в виде более технологичного фторида и фторида аммония [3].

В данной работе рассмотрен фторидный гидрометаллургический способ обогащения титаномагнетитовой руды. Он позволяет провести разделение руды на железный концентрат и титано-ванадиевый концентрат. Метод основывается на выщелачивание соединениями содержащими ионы аммония $((\text{NH}_4)^+)$ и фтора (F^-) , в данной работе в качестве выщелачивающего агента использован фторид аммония. Концентрацию водного раствора фторида аммония варьировали в широком диапазоне от 0,08 до 4,2 моль/л. Эксперименты проводились в полиэтиленовых агитаторах объемом 1000 мл при постоянном перемешивании в течение 20 часов при

соотношение Т:Ж=1:3. Исследуемые образцы представляла собой измельченный материал крупностью 3–0 мм. Массы исследуемых образцов составляли 150 г.

Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре XRD-6000. Анализ фазового состава проведен с использованием программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23, а также баз данных PDF 4+. Содержание элементов в растворе определяли на спектрометре ICAP 6200 Duo методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

В результате исследований было определено, что с увеличением концентрации фторида аммония в растворе, возрастает степень вскрытия рудного материала. Наименьшее содержание титана (1,9 % масс.) достигнуто в образцах, обработанных раствором фторида аммония с концентрацией 4,2 моль/л.

Содержание железа в твердой фазе увеличивается при концентрации фторида аммония от 0,08 до 0,42 моль/л с 53,02 до 62,80%, соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации фторида аммония массовая доля железа в твердой фазе снижается примерно до 30%. Это является негативным фактором, в связи с тем, что образуется в меньшей степени обогащенный железный концентрат. Вероятно, это связано с образованием фторидных комплексов железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, где массовая доля железа 25%.

Таким образом, представлен способ выщелачивания титаномагнетитовых руд фторидом аммония. Показано, что для наиболее полного извлечения титана из исходного сырья в раствор, предпочтительнее использовать более

концентрированные растворы фторида аммония. Для обогащения руды по железу, наиболее оптимальной концентрацией фторида аммония является 0,42 моль/л. Представленный метод по-

зволяет эффективно переработать титаномагнетитовую руду, с получением железного и титано-ванадиевого концентратов.

Список литературы

1. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Пахомов Ф.П., Ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения России в связи с ультрабазитовыми и базитовыми комплексами: перспективы освоения и комплексного использования // III междунар. конф. «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения», Екатеринбург, 2009. – С.93–96.
2. Резниченко В.А., Шабалин Л.И., Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. – 295с.
3. Андреев А.А. Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья / А.А. Андреев, А.Н. Дьяченко // Фторидные технологии: сб. тез. докл. всерос. научн.- практ. конф. – Томск: ТГПУ, 2009. – С.87.

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

И.А. Меркулов¹, А.Ю. Жабин¹, С.И. Смирнов¹, Е.В. Апалькова^{1,2}, Г.А. Апальков¹
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин²

¹ФЯО ФГУП «Горно-химический комбинат»

662970, Россия, г. Железногорск, ул. Ленина 53, atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

В отличие от содержащихся в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) рутения и родия, палладий содержит долгоживущий радиоактивный изотоп Pd-107 ($T_{1/2} = 6,5 \times 10^6$ лет), что ставит под вопрос целесообразность извлечения палладия из ОЯТ. Однако по результатам проведения ряда исследований установлены перспективные области применения выделенного из ОЯТ осколочного палладия в технологиях переработки радиоактивных отходов ядерного топливного цикла: для иммобилизации иода-129, улавливания трития, изготовления защитных контейнеров [1]. Перспективным также является апробирование выделенного из ОЯТ палладия в производстве твердофазных катализаторов окислительно-восстановительных процессов для выделения и разделения актинидов в технологии радиохимической переработки ОЯТ [2].

Процесс выделения палладия из продуктов кислотного растворения волоксирированного ОЯТ включает 2 этапа. На первом этапе производят выделение в осадок более 78% платиноидов (Ru, Rh, Pd) с отделением более 98% образующихся при растворении ОЯТ взвесей [3]. Второй этап включает переработку твердой фазы (осад-

ков), отделенной при осветлении продуктов кислотного растворения ОЯТ, с фракционированием и очисткой палладия от продуктов деления [4].

Предложенный метод выделения палладия из продуктов гидрометаллургической переработки ОЯТ предполагает перевод в раствор при вскрытии осадка, селективное отделение из полученного раствора при каталитически активированном восстановлении до металла на зернистом слое катализатора, отделение с поверхности катализатора при элюировании раствором азотной кислоты.

В ходе лабораторных исследований использовали осадок, отделенный методом центрифугирования в ходе осветления продукта кислотного растворения ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 53 ГВт×сут/т U после 7 летней выдержки. В результате окислительной трансформации (анодного окисления в присутствии серебра (II)) отделенного палладийсодержащего осадка и восстановления осадка в парогазовой фазе (с использованием муравьиной кислоты) удалось растворить более 94% осадка и суммарно перевести в раствор более 98% палладия. Аналитические определения проводили с

использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой XSeries 2.

Полученный от вскрытия осадка раствор нейтрализовали раствором гидразин-гидрата с концентрацией 400 г/л до концентрации азотной кислоты 0,8–2 моль/л, разбавляли деионизированной водой. Восстановление палладия на поверхности твердофазного катализатора проводили путем пропускания раствора через зернистый слой со скоростью 6–7 колоночных объемов в час (к.о./ч) в аппарате колонного типа диаметром 10 мм и высотой 200 мм при температуре 75–80 °С. В качестве катализатора использовали платинированный силикагель и анионит ВП-1АП с содержанием платины 2,0 % масс. Переведение палладия в металлическую форму обеспечивает его очистку от продуктов деления вследствие минимизации их соосаждения

с твердой фазой. Полнота и интенсивность выделения палладия из раствора достигается каталитической активацией процесса, протекающего с восстановлением ионных форм палладия из раствора на поверхности твердофазного катализатора и приводящего к образованию компактных отложений металла в подвижном зернистом слое насадки.

Отделение извлеченного палладия в раствор проводили азотной кислотой с концентрацией 3 моль/л при пропускании 4 к.о. со скоростью 3,6 к.о./ч при температуре 80–85 °С.

В ходе лабораторной апробации предложенного способа выход палладия при выделении из продуктов переработки ОЯТ ВВЭР-1000 составил более 95 %. Очистка палладия от продуктов деления составила $8,4 \times 10^4$ [4].

Список литературы

1. Труды Радиового института им. В.Г. Хлопина. Том XVII. 2014.
2. Ананьев А.В. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в водных процессах ядерного топливного цикла: Дис... докт. хим. наук, 2005.– 391с.
3. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Апалькова Е.В. Патент на изобретение 2607644, опубл. 10.01.2017.
4. Жабин А.Ю., Апальков Г.А., Смирнов С.И., Апалькова Е.В. Заявка на изобретение № 2016103362 от 02.02.2016.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИТИЙ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С.М. Мочалова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

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

В процессах переработки литиевого гидроминерального сырья (ЛГМС) возникает задача экспрессного определения концентрации литий-ионов в водных растворах. Особенность определения состоит в том, что в растворах ЛГМС концентрация литий-ионов в 30–150 раз меньше концентрации натрия и калий-ионов [1]. Поэтому необходимо определять низкие концентрации литий-ионов в присутствии большого избытка натрия, калий и других ионов. Наиболее перспективный и экспрессный метод неразрушающего определения низких концентраций компонентов в растворах сложного солевого состава – потенциометрический. При его использовании для определения низких концентраций литий-ионов (c_{Li^+}) применяется литийселектив-

ный электрод (ЛСЭ) ЭЛИС-142Li [2].

Измерения потенциометрическим методом проводили на установке, представленной на рис. 1 [3]. Она состоит из Li-селективного электрода, хлорсеребряного электрода сравнения и иономера. Электрод предназначен для измерения c_{Li^+} в диапазоне от 0,7 мг/л до 0,7 г/л. Для измерения концентрации Li^+ менее 0,7 мг/л необходимо разработать способ, при котором электрод ЭЛИС-142Li будет иметь удовлетворительные метрологические характеристики. Предлагаемый способ состоит в добавлении фонового электролита – тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7$) в измеряемые растворы, который необходим для стабилизации их ионной силы. Для определения оптимальной концентрации

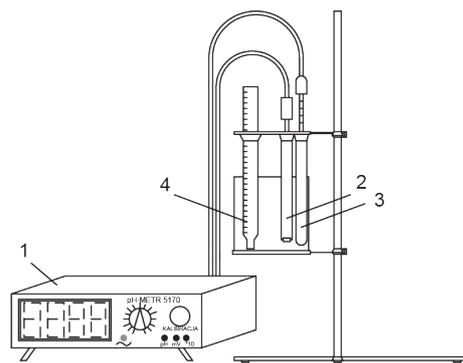


Рис. 1. Лабораторная установка для измерения концентраций литий-ионов
1 – цифровой регистрирующий прибор (иономер); 2 – литийселективный электрод ЭЛИС-142Li; 3 – электрод сравнения; 4 – термометр

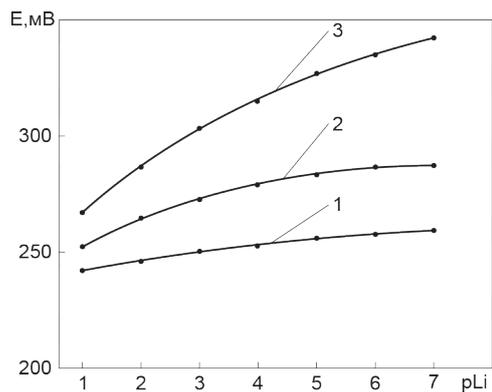


Рис. 2. Градуировочные характеристики ЛСЭ ЭЛИС-142Li в диапазоне концентраций литий-ионов от 0,7 з/л до 0,7 мкг/л: Концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (M): 1 – 0,005; 2 – 0,00125; 3 – 0,0005

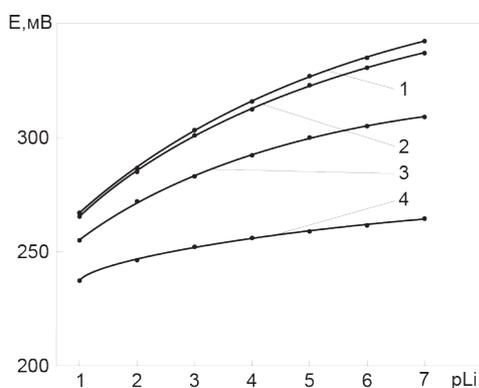


Рис. 3. Влияние катионов натрия на градуировочную характеристику ЛСЭ ЭЛИС-142Li с фоновым электролитом 0,0005 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 1 – без добавки Na^+ ; 2 – 7 мг/л Na^+ ; 3 – 35 мг/л Na^+ ; 4 – 70 мг/л Na^+

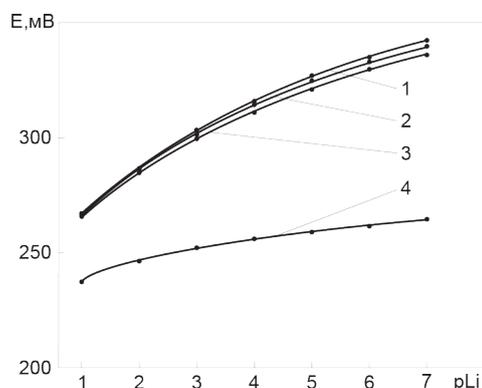


Рис. 4. Влияние катионов калия на градуировочную характеристику ЛСЭ ЭЛИС-142Li с фоновым электролитом 0,0005 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 1 – без добавки K^+ ; 2 – 15 мг/л K^+ ; 3 – 75 мг/л K^+ ; 4 – 150 мг/л K^+

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ выполнены исследования трех концентраций: 0,005; 0,00125 и 0,0005 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. На рис. 2 показано, что в 0,005 M растворе тетрабората натрия электрод ЭЛИС-142Li имеет низкую чувствительность, а при уменьшении концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ до 0,0005 M чувствительность электрода возрастает и градуировочная характеристика приближается к линейной.

При исследовании влияния Na^+ (рис. 3) на градуировочную характеристику электрода показано при концентрации 7 мг/л Na^+ (10-кратный избыток) градуировочная характеристика

электрода практически не изменяется. При 150 и 300-кратном избытке Na^+ (35 и 70 мг/л) чувствительность электрода резко уменьшается и не обеспечивается возможность определения концентрации литий-ионов.

Калий-ионы оказывают меньшее влияние на градуировочную характеристику электрода ЭЛИС-142Li: концентрации K^+ от 15 мг/л до 75 мг/л не влияют на показания электрода (рис. 4). Добавление 150 мг/л K^+ приводит к резкому уменьшению чувствительности электрода.

Список литературы

1. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиевого гидроминерального сырья.– Новосибирск, изд-во Гео.– 2008.– 291с.
2. Кристаллические стеклянные электроды. Li селективный электрод. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Фирма «ЭЛИС», 2015 г., г. Москва.

3. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Потенциометрическое определение фторид-ионов в обессоленных водах энергетических уста-

новок // Известия ТПУ, 2005.– Т.308.– №4.– С.85–89.

АЛГОРИТМ ДОЗИРОВАНИЯ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ АППАРАТОМ ДЕСУБЛИМАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА UF₆

А.В. Николаев, Н.С. Криницын

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.Ф. Дядик

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

Рассматриваемый в работе аппарат десублимации применяется на Сублимадном заводе АО СХК. Он предназначен для получения твердого гексафторида урана из многокомпонентного газа. Аппарат десублимации представляет собой стальную вертикальную обогреваемую цилиндрическую ёмкость, нижняя часть которого заканчивается конусом и запорной задвижкой. Внутри аппарата смонтирована трубчатка, состоящая из каскада трубок Фильдо соединённых секционно-параллельно. Трубки закреплены верхними концами в крышке аппарата.

Десублимация гексафторида урана проходит во время движения нагретого технологического газа вдоль трубчатки, в которую подаётся хладагент. Температура и давление в аппарате подобраны таким образом, что происходит фазовый переход целевого продукта из газообразного состояния в твёрдое вещество и его постепенное нарастание на поверхности трубчатки. Сброс накопленного гексафторида урана выполняется в результате пропускания через трубчатку аппарата теплоносителя с высокой температурой. Скорость нарастания десублимата зависит не только от температуры поверхности трубчатки и технологического газа, но и концентрации активных компонентов газа. По известной равновесной концентрации компонента определяется рабочий диапазон температур в котором процесс десублимации идёт наиболее эффективно. Таким образом, путем изменения расхода хладагента при известной концентрации целевого продукта в аппарате, можно поддерживать температуру на поверхности трубчатки в нужном диапазоне.

На сегодняшний день перед многими предприятиями ставится задача снижения эксплуатационных затрат. Одним из способов является повышение эффективности работы отдельных узлов аппарата. Узел подачи теплоносителя или

хладагента в трубчатку включает в себя как подготовительную аппаратуру, так и распределительную обвязку на самом десублиматоре. Существующий алгоритм управления аппаратом десублимации не учитывает нагрузку на аппарат и состав перерабатываемого сырья, что влечёт за собой нерациональное расходование хладагента. Его переизбыток приводит к излишней нагрузке на его подготовку и рециркуляцию.

Разработка алгоритма управления, учитывающего объем целевого продукта в технологическом газе, текущее время работы в режиме накопления десублимата позволит снизить эксплуатационные затраты, связанные с подготовкой теплоносителя и хладагента.

Ввиду ограниченного количества контролируемых параметров решение задачи минимизации эксплуатационных затрат затруднительно. Выгодным решением является использование метода математического моделирования, что позволяет выявить необходимые зависимости для построения адаптивной системы управления. Ранее была получена математическая модель описывающая термодинамические процессы, проходящие между хладагентом, нарастающим слоем десублимата и технологическим газом [1]. Тепловой эффект химической реакции рассчитывался исходя из концентрации целевого продукта в технологическом газе и оказывал основное влияние на нагрев хладагента в трубчатке. В тоже время, толщина слоя, нарастающего десублимата оказывает влияние на скорость десублимации, снижает теплопроводность всей системы. В результате чего происходит повышение температуры пограничного слоя со стороны технологического газа, что приводит к замедлению процесса десублимации. Момент наступления теплового равновесия характеризует окончание процесса массообмена. По данным

математического моделирования составлена зависимость расхода хладагента в трубчатке аппарата от толщины слоя десублимата и концентрации целевого продукта в технологическом газе.

На основании результатов проведенных исследований был разработан алгоритм дозирования теплоносителя для системы управления

аппаратом десублимации производства гексафторида урана. Алгоритм является адаптивным к изменению состава технологического газа и изменению длительности накопления десублимата. Он позволит сократить расход теплоносителя при плановой производительности десублиматора.

Список литературы

1. Николаев А.В., Креницын Н.С., Дядик В.Ф. Математическая модель десублиматора производства гексафторида урана // *Изве-*

стия высших учебных заведений. Физика, 2015.– Т.58.– №12–3.– С.97–103.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ ДИУРАНАТА НАТРИЯ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ

И.А. Пивоваров

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.Н. Амелина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, all1@tpu.ru

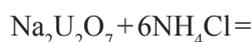
При переработке монацитовых концентратов, представляющих собой комплексные фосфаты редкоземельных элементов, тория и урана, одной из наиболее сложных является задача разделения РЗЭ и радиоактивных элементов.

Щелочной метод позволяет уже в начале схемы отделить фосфор и смесь РЗЭ [1]. При этом радиоактивные элементы осаждаются в виде смеси гидроксида тория и ураната натрия. Для определения возможности отделения урана от тория в этой смеси с помощью хлорида аммония необходимо было изучить поведение отдельных компонентов в процессе вскрытия.

В данной работе приведены результаты экспериментов по вскрытию диураната натрия хлоридом аммония.

Для экспериментов использовали $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, полученный из раствора нитрата уранила добавлением гидроксида натрия. Для получения хорошо фильтрующегося осадка осаждение проводили 0,5н. раствором NaOH в интервале pH=7–8 [2]. Далее осадок ураната натрия отфильтровывали и сушили при температуре 115–125 °С в течение двух часов.

Охлажденный продукт измельчали, смешивали с кристаллическим хлоридом аммония, растирали в ступке для гомогенизации и спекали в фарфоровых тиглях при температуре 250–300 °С:



Поскольку хлорид аммония разлагается при температуре 337,6 °С и частично теряется в процессе вскрытия, то для определения оптимального соотношения реагентов добавляли трех-, пяти-, семи- и десятикратный избыток NH_4Cl от стехиометрии. Нагревание проводили до полного исчезновения паров аммиака.

Хлорид уранила выщелачивали из плава водой, фильтровали с целью отделения не вскрывшегося диураната натрия.

Определение количества урана в растворе проводили объемным методом с использованием в качестве титранта бихромата калия [3]. Для этого хлорид уранила переводили в сульфат, восстанавливали U(VI) до U(IV) в среде серной кислоты в течение 25 мин. и проводили титрование в присутствии ферроина.

Для каждого мольного соотношения реагентов анализ повторяли от 5 до 7 раз.

Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица 1. Результаты исследования

Мольное соотношение $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 : \text{NH}_4\text{Cl}$	Степень вскрытия, %
1 : 3	89,43 ± 3,10
1 : 5	90,54 ± 2,78
1 : 7	96,70 ± 1,66
1 : 10	97,57 ± 1,40

Эксперименты показали, что с увеличением количества NH_4Cl в смеси степень вскрытия увеличивается и достигает 97,57% при мольном отношении компонентов 1 : 10.

Список литературы

1. Зеликман А.Н., Коришунов Б.Г. *Металлургия редких металлов: Учебник.* – М.: *Металлургия*, 1991. – 432с.
2. Марков В.К., Виноградов А.В. *Уран, методы его определения.* – М.: *Изд-во Госкомитета по использованию атомной энергии*, 1960. – 265с.
3. Спицын В.И., Субботина Н.А. *Руководство к лекционным демонстрациям по неорганической химии. Учебное пособие.* – М.: *Изд-во Московского университета*, 1977. – 194с.
4. Раков Э.Г. *Химия и технология неорганических фторидов.* – М.: *изд. МХТИ им. Менделеева*, 1990. – 162с.

РАЗДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ И УРАНА ПРИ ИХ СОРБЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И.Р. Подойников, М.Э. Кондрашин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

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

В XXI веке для всех комплексов атомной промышленности важную роль продолжает играть уран и его соединения. Изотопы урана используются как в производстве тепловыделяющих элементов для АЭС так и в производстве оружейного плутония.

Одной из проблем добычи урана является обработка руд, в которых уран ввиду своего изоморфизма и высокой степени комплексобразования содержит сопутствующие элементы Th^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} , Y^{3+} (минерал урано-торит $(\text{Th,U,Fe})\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, титанаты, титанотанталониабаты урана, тория, редкоземельных элементов (РЗЭ), урансодержащие минералы ванадиевой, фосфатной и органической групп). От большей части сопутствующих элементов избавляются на стадии выщелачивания, однако полученный в ходе выщелачивания урановый раствор продолжает содержать Th^{4+} и РЗЭ. Примеси Th^{4+} и РЗЭ удаляются в результате ионообменных процессов и процесса экстракции.

Ионообменные процессы заключаются в стехиометрическом обмене ионов одного знака между ионитом и раствором. Ионообменное извлечение проходит в две стадии: сорбция («поглощение» целевого вещества ионитом, примеси остаются в растворе «А»), десорбция (получение целевого вещества в растворе «Б», регенерация ионита) [1].

Целью данной работы является исследова-

ние разделения урана и тория при их сорбции из водных растворов.

Избыток вскрывающего реагента можно уловить из отходящих газов, регенерировать и повторно использовать для вскрытия ураната натрия [4].

Для исследования были использованы ионообменные смолы марки АВ 17-8 и «Amberjet».

Концентрирование тория проводилось на ионообменной смоле АВ 17-8 (анионит высокоосновный).

Для исследования были приготовлены растворы, содержащие 0,5 г нитрата тория ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) в солянокислых (HCl) или азотнокислых (HNO_3) растворах с различными концентрациями кислот, объемом 100 мл. Ионообменную колонку заполняли набухшей ионообменной смолой объемом 2 см³. Предварительно ионит промывали 2 раза по 20 мл концентрированной HCl или HNO_3 .

Сорбция проводилась: 10М, 9М, 8М, 7М, 6М, 5М, 4М, 3М HCl ; 10М, 9М, 8М HNO_3 ; растворами 1М HNO_3 с 1М, 2М, 5М, 7М NH_4NO_3 ; 2М HNO_3 с 0,1М, 1М, 3М NH_4NO_3 .

Десорбция проводилась: 3М, 5М, 7М, 9М HCl ; 1М NH_4Cl ; 1М HNO_3 с 1М, 2М, 7М NH_4NO_3 ; 2М HNO_3 с 1М, 2М, 7М NH_4NO_3 ; дистиллированной водой.

Концентрацию тория и урана определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Thermo Electron Quant'X. Фильтр для определения тория был выбран «High Za», соответствующий рассеянным и радиоактивным элементам. Регистрация импульсов соот-

ветствующих торию проводилась в интервале 12,28–13,56 кэВ. Время регистрации импульсов 100 с, при наличии мёртвого времени, которое составляло 40–50%. Измерение проводилось после каждого пропускания 10 мл ториевого или уранового раствора через ионообменную смолу. Для анализа отбирали 2 мл раствора.

Концентрирование урана проводилось на ионообменной смоле «Amberjet» (сильноосновная ионообменная смола 1 типа). Водные растворы для исследования содержали нитрат уранила ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) с концентрацией 1 г/л и различное количество серной кислоты, добавление, которой контролировалась рН-метром.

В результате проведённых исследований было определено, что при сорбции тория из

7М солянокислого раствора наблюдается наименьшее количество зарегистрированных импульсов, принадлежащих торию. Это указывает о высокой степени концентрирования тория на ионнообменной смоле. Подобный результат достигается при сорбции тория из азотнокислого 9М раствора.

При десорбции тория наибольшая степень по торию отмечается при использовании смеси растворов 1 М HCl и 1 М NH_4Cl . В азотнокислой среде десорбцию тория следует проводить дистиллированной водой.

Исследования сорбции урана показали что, благоприятными условиями сорбции является использование сернокислой среды с рН=1,5.

Список литературы

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. *Химия и технология урана.* – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 396с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.В. Полянская, Е.Ю. Карташов, В.А. Пронин
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Л. Софронов

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, Россия, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический 65, AVPolyanskaya@mail.ru

За последнее время проявляется значительный интерес к гидридам редкоземельных металлов, оправданный своеобразием их химической природы и возможностями практического использования. Лигатуры РЗЭ-Fe являются новыми продуктами, использование которых может значительно упростить применение твердофазного легирования (ТФЛ) при производстве высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ), что позволит значительно улучшить их магнитные характеристики [1].

Наиболее важным и широко используемым методом получения гидридов РЗЭ является прямое воздействие чистого водорода на металл. Каждой конкретной системе металл-водород свойственны свои оптимальные условия проведения. При таком взаимодействии металла с водородом образуются минимум нежелательных побочных продуктов.

Получить гидрид можно также взаимодействием металла-восстановителя (например, магний) с соответствующим оксидом, в присут-

ствии водорода или взаимодействием оксида с гидридом металла. Этот метод иногда относят к прямым методам гидрирования. Однако этим методом не всегда удается получить химически стабильные и очищенные от примесей гидриды. В случаях неприменимости прямых методов гидрирования используют косвенные методы получения [2].

На процесс гидрирования оказывают влияния множество факторов: давление, температура, наличие примесей, чистота водорода, состояние поверхности металла, и др. В докладе будут изложены результаты исследований по влиянию температуры на скорость процесса гидрирования лигатур на основе РЗЭ.

Установка по гидрированию лигатур включает вакуумный пост, систему обезвоживания газов с помощью силикагеля, газовую рампу с водородом и гелием, систему отчистки водорода с помощью никелида лантана, реактор для исследования кинетики процесса в изотермических условиях, а также систему регистрации

температуры и давления в реакторе и коммуникациях.

Необходимость исследования влияния температуры на скорость процесса гидрирования обуславливается тем фактором, что обработка лигатур водородом проводится при температурах, близких к равновесным условиям, что приводит к одновременному самопроизвольному протеканию двух реакций: гидрирование и дегидрирование.

Лабораторные исследования показали, что при температурах 25–50 °С и для навесок лигатуры 70Nd-30Fe массой 3–5 г наблюдается более полное гидрирование высоконеодимого сплава, чем при температурах 75–200 °С. Оказывается, что влияние температура оказывает преимущественно на длительность индукционного периода, а не на скорость процесса в целом.

При температуре 50 °С наблюдается максимальный индукционный период в течение 6 минут. С увеличением навески до 200 г индук-

ционный период практически исчезает. На основании этих данных можно сделать вывод, что он характерен только для температур 25–50 °С. На процесс гидрирования при температурах выше 100 °С сказывается выделение тепла за счёт реакции гидрирования.

Такое влияние температуры на длительность индукционного периода связано со скоростью проникновения водорода по границам зерен вглубь материала. При низкой температуре скорость проникновения водорода (диффузии) в материал низка, трещины незначительны, а значит, незначительна реакционная поверхность. Скорость гидрирования резко возрастает только после образования достаточного количества транспортных трещин, которые обеспечивают беспрепятственное проникновение газа к поверхности материала.

В связи с этим температурный интервал 80–100 °С является оптимальным, что позволяет достигнуть степени гидрирования свыше 90 %.

Список литературы

1. Савченко А.Г., Менушенков В.П. В кн.: *российско-японский семинар «Материаловедение и металлургия. Перспективные технологии и оборудование».* – Москва: из-во МИСус, 2003. – С.125–135.
2. *Gutfleisch O., Harris I.R. Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process, J. Phys. D: Appl. Phys., 29 (1996). – 2255–2265.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА БАРИЯ

Е.А. Попова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ear34@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].

Одним из важнейших факторов, определяющими устойчивость титрантов при хранении является воздействие на них электромагнитного излучения, однако до настоящего времени действие ультрафиолетового излучения на водные растворы BaS_2O_3 не изучалось, поэтому данная работа посвящена исследованию фотолиза во-

дных растворов этого соединения.

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. Источником УФ-излучения была ртутно-кварцевая лампа ДРТ-240.

40 мл водного раствора BaS_2O_3 с концентрацией $7,5 \times 10^{-3}$ моль/л облучали в течение 40 минут при комнатной температуре. При облучении более 1 минуты из объема фотолита происходит выделение коллоидного осадка (конус Тиндаля).

Процедуру получения осадка повторяли многократно до накопления количества, достаточного для проведения анализов. Образующий-

ся осадок отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывали водой, затем этиловым спиртом и сушили в вакуумном эксикаторе.

Дифрактограмму полученного при фотолизе осадка снимали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600. На дифрактограмме присутствуют интенсивные линии, принадлежащие BaSO_4 (PDF 01-072-1390).

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование полученного осадка, которое показало, что в ИК-спектре кроме полос 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} , содержатся полосы поглощений, характерные для BaSO_3 при 926 см^{-1} и 497 см^{-1} .

Обработка *n*-гексаном продукта фотолиза растворов BaS_2O_3 , выделенного из раствора центрифугированием, показала, что в электронном спектре экстракта не содержатся полосы поглощений, характерные для растворенной элементной серы.

Концентрацию ионов водорода измеряли на inoLab pH/Ion 740 WTW с использованием комбинированного электрода Sentix 81. В процессе фотолиза в течение 20 минут растворов объемом 30 мл pH изменяется от 7,05 до 4,84, что указывает на образование ионов водорода.

Наблюдение за изменениями формы и ростом частиц коллоидных продуктов фотолиза, образующегося при фотолизе BaS_2O_3 , проводили с помощью электронной микроскопии на

микроскопе JEOL JEM-2100F с использованием сеток с формваровой подложкой. Каплю раствора на формваровой подложке облучали УФ-излучением. После облучения, для удаления не фотолизованного BaS_2O_3 , подложку промывали водой.

В начальный момент (до 1 мин.) на подложке происходит формирование тонких пленок, имеющих неправильную форму, в которых наблюдается муар. С увеличением времени фотолиза до 2 минут наблюдаются частицы округлой и овальной формы размером от 500 до 1000 нм. В течение 3–5 минут фотолиза частицы становятся более плотными, имеют эллипсовидную и звездчатую формы, размеры от 500 до 2000 нм.

Таким образом, в работе показано, что основным продуктом фотолиза BaS_2O_3 на воздухе является BaSO_4 , который используется для различных промышленных целей, а также в радиохимии для очистки растворов редкоземельных элементов от радия. Благодаря фотохимическому методу, можно осуществить контроль над размером образующихся частиц регулированием интенсивности потока квантов электромагнитного излучения, способного быстро и эффективно вызывать реакции восстановления.

Результаты электронной микроскопии получены на оборудовании научно-образовательного инновационного центра Томского политехнического университета «Наноматериалы и нанотехнологии».

Список литературы

1. *Plimpton R.T., Chorley J.C. // J. Chem. Soc. Trans., 1895. – Vol.67. – P.314–315.*

РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ ПРОПЛАВЛЯЕМОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СЛИВА РАСПЛАВА Nd-Fe-B В КРИСТАЛЛИЗАТОР

В.А. Пронин, А.В. Полянская, В.О. Андросов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю.Н. Макаеев

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ
636036, Россия, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический 65, proninvald@mail.ru.

Производство высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ) на основе редкоземельных металлов в настоящее время является одной из ведущих наукоемких отраслей мировой промышленности. Производство компактных источников магнитной энергии влечет за собой развитие многих инновационных отраслей

промышленности – автомобильной, аэрокосмической, атомной и т.д. Наблюдаемое в последнее время ускорение развития робототехники также обязано появлению на рынке мощных микродвигателей и микроприводов на основе редкоземельных магнитов.

Сегодняшний уровень развития научной

базы и внедрение нанотехнологий в производство магнитов говорят о скором создании уникальных электронных устройств, в частности нанопроводов для специализированных роботов, не превышающих по размеру клетку человека. Однако инновации касаются не только разработки совершенно новых устройств на основе ВЭПМ, актуальной задачей является также оптимизация существующих технологий получения магнитов для микропроцессорной техники, бытовых и промышленных приводов и устройств с целью снижения их цены и повышения качества, и стабильности свойств [1].

Исходным сырьем для получения магнитов являются сплавы и лигатуры на основе РЗМ, которые можно получать фторидными методами. Фторидная технология может оказаться экономически выгодной при наличии в непосредственной близости производителя фтора, и обладает рядом отличительных достоинств: низкое содержание лимитирующих примесей в получаемых сплавах, по сравнению с прямым восстановлением металлов, простота аппаратного оформления, отсутствие прямого нагрева реактора, что существенно снижает экономические затраты.

С целью получения слитков более однородных по химическому и фазовому составам, получения продукта в больших объемах (50–100 кг) требуется дальнейшая модернизация оборудования внепечного метода получения сплавов и лигатур, которая заключается в совмещении операций восстановительной плавки (ВП) и разлива металла в изложницу. Для реализации этого способа в технологии получения магнитных материалов путем ВП потребовалось обеспечить:

- пространственное разделение мест образования металла и их кристаллизации;
- необходимое время выдержки системы после ВП в расплавленном состоянии для полного отделения полученного расплава металла от шлака;

Список литературы

1. А.С. Буйновский, П.А. Буйновский, А.Ю. Макасеев, Ю.Н. Макасеев, П.Б. Молоков, Е.В. Обходская, В.Л. Софронов – Фторидная технология получения магнитных материалов на основе редкоземельных элементов для ядерной энергетики. Ч.1. Внепечная фто-

- максимальную скорость охлаждения расплава металла после слива его в кристаллизатор для формирования качественной магнитной структуры и исключения загрязнения металла шлаком.

В соответствие с поставленными задачами была предложена конструкция аппарата, в котором используется проплавленная пробка (мембрана), находящаяся на дне тигля между зоной ВП и медной изложницей [2].

Особую роль в проведении ВП со сливом в кристаллизатор играют материал мембраны, ее толщина и диаметр, а также варианты размещения в реакционном тигле. Очевидно, что мембрана должна в процессе ВП удерживать какое-то время расплав металла и шлак в тигле, а после их разделения расплавиться, тем самым обеспечив быстрый слив сплава в расплавленном состоянии в медный кристаллизатор до начала его кристаллизации. Если проплавление мембраны произойдет до полного разделения металла и шлака в тигле, то выход металла в слиток уменьшится, так как совместно с металлом в кристаллизатор попадет шлак. Если же мембрана в расчетное время не расплавится, то может начаться кристаллизация металла в тигле ВП от его дна. Это так же может привести к снижению выхода металла в слиток, а в крайнем случае и к браку. Поэтому важно точно рассчитать толщину мембраны и выбрать ее материал, незагрязняющий полученный сплав.

В работе будут приведены расчетные и экспериментальные данные по подбору материала и толщины мембраны, используемой для проведения совместной восстановительной плавки фторидов РЗМ и железа путем слива расплава металла в кристаллизатор. Полученный материал очень ценен для совершенствования технологии процесса с целью получения магнитных материалов со стабильными свойствами, отвечающих мировым стандартам, поэтому является актуальным.

ридная технология редкоземельных сплавов, 2012.– 435с.

2. А.С. Буйновский, Ю.Н. Макасеев, В.Л. Софронов – Особенности и возможности получения сплавов РЗМ внепечной фторидной технологией.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВСКРЫТИЯ ПИРИТНЫХ ОГАРКОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Смороков

Научный руководитель – д.х.н. Р.И. Крайденко

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

Пиритные огарки являются продуктом обжига пиритового концентрата при производстве серной кислоты и представляют собой оксид железа с примесями алюмосиликатов, а также оксидов, сульфитов и непрореагировавших сульфидов цветных металлов (медь, цинк, серебро и т.д.). Комплексная переработка данных техногенных отходов снизит экологическую нагрузку на местах их сосредоточения, а также позволит произвести полезную продукцию.

Получение напрямую металлического железа из огарков трудноосуществимо ввиду переизмельчения огарка и большого содержания в нем примесей.

Получение металлического железа химико-термическим способом является оптимальным вариантом решения проблемы. Метод заключается в растворении огарка в соляной кислоте с последующим выделением хлорида железа и его восстановлением в токе водорода до металла. Также из хлорида железа может быть получен оксид железа, используемый для производства пигментов в лакокрасочной промышленности.

Для апробации данного метода был использован пиритный огарок из полигона ПАО «ПП-ГХО» (г. Краснокаменск, Забайкальский край).

Предварительно было проведен обжиг огарка с целью выжигания остаточных сульфидов и сульфитов. Для этого огарок выдерживали 1 час при 700 °С. В дальнейшем для вскрытия был использован как исходный, так и прокаленный огарок.

Вскрытие в обоих случаях проводилось соляной кислотой при постоянном перемешивании в течение 5 часов как при нагревании, так и при комнатной температуре. Был использован раствор с различной концентрацией HCl: 10%, 20% и 36,5% (концентрированный). Полученные твердые остатки, а также растворы после выщелачивания были проанализированы на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Результаты представлены в таблице 1.

В результате вскрытия прокаленного огарка при комнатной температуре максимальная степень реагирования железа составила менее 15%, а целевых компонентов (цинк, медь, серебро)

Таблица 1. Результаты вскрытия прокаленного огарка

Температура вскрытия, °С	Концентрация HCl, %	Степень вскрытия целевых компонентов, %			
		Fe	Ag	Cu	Zn
25	10	0,35	20,77	37,02	42,47
	20	4,31	24,22	40,53	41,42
	36,5	14,73	16,79	40,74	41,74
80–90	10	26,68	27,31	52,33	45,16
	20	97,60	15,69	53,40	42,04
	36,5	97,63	19,42	57,35	48,44

Таблица 2. Результаты вскрытия непрокаленного огарка

Температура вскрытия, °С	Концентрация HCl, %	Степень вскрытия целевых компонентов, %			
		Fe	Ag	Cu	Zn
25	10	7,22	40,24	25,99	8,82
	20	33,69	63,44	47,88	49,84
	36,5	78,59	63,71	56,64	56,74
80–90	10	72,96	62,88	67,15	63,49
	20	98,38	63,11	68,36	64,77
	36,5	98,00	63,58	72,01	70,69

– менее 50%. Проведение процесса при нагревании увеличило степень реагирования железа до 97,63%. Одновременно с этим концентрация HCl должна составлять не менее 20%. В противном случае происходит резкое уменьшение степени вскрытия железа (26,68%). Степень вскрытия целевых компонентов, а именно меди составила 52–57%, цинка – 42–48%, серебра – 15–27%.

При вскрытии огарка соляной кислотой при 25 °С наибольшая степень вскрытия железа составила 78,59%. Вместе с тем в раствор пе-

решло более 63% серебра и 56% цинка и меди. Ведение процесса при нагревании максимальная степень вскрытия железа составила 98,38%. Степень реагирования цинка составила 63–71%, меди – 67–72%, серебра – 62–64% (таблица 2).

Таким образом, наиболее оптимально проводить процесс вскрытия непрокаленного пиритного огарка концентрированной соляной кислотой при температуре 80–90 °С. При данных условиях целевые компоненты наиболее полно переходят в раствор.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $KBrF_4$ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ИРИДИЕМ

К.А. Соловьева, Е.А. Царёва, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsksa94@mail.ru

Переработка накопленного на свалках электронного лома позволит повторно использовать многие компоненты, что способствует экономии природных ресурсов и снижению количества затрат, по сравнению с непосредственной добычей и переработкой руды. Так же мероприятия по переработке электронного лома положительно отражаются на экологической обстановке.

Целью данной работы является рассмотрение возможности применения тетрафторобромата калия в качестве окисляющего агента для использования при переработке лома, на примере иридия.

Тetraфторобромат калия является стабильным веществом, что облегчает его транспортировку. Так же при термическом разложении он проявляет сильные окислительные способности [1].

В данной работе было проведено исследование кинетики фторирования металлического

иридия тетрафтороброматом калия. Реакцию фторирования проводили в стеклоуглеродном тигле при соотношении исходных компонентов $Ir : KBrF_4 = (1 : 9,85)$ моль. Процесс проходил при температуре 673 К в атмосфере аргона. После взаимодействия тигель охлаждался, полученные продукты подвергались гидролизу, а образец иридия измерялся при помощи штангенциркуля.

На основе полученных данных была построена зависимость степени превращения от времени, показанная на рисунке 1.

Далее была проведена математическая обработка результатов для определения уравнения, которым описывается полученная экспериментальная кривая [2]. Наиболее точно экспериментальные данные описывает уравнение «сокращающейся сферы»:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t,$$

где α – степень превращения; k – константа скорости реакции, c^{-1} ; t – время реагирования, с.

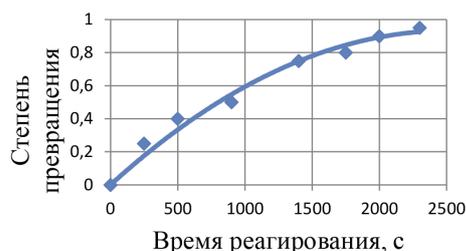


Рис. 1. График зависимости степени превращения иридия от времени реагирования при температуре 673 К

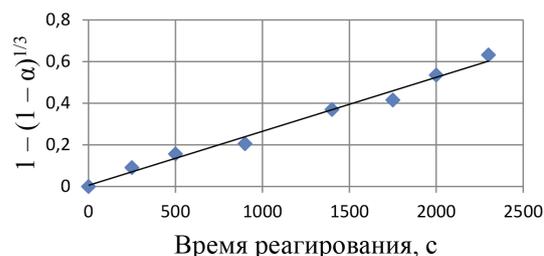


Рис. 2. Линейзация экспериментальных данных по уравнению «сокращающейся сферы»

Линеаризация по данному уравнению представлена на рисунке 2.

По тангенсу угла наклона прямой можно определить константу скорости, которая составляет $2,51 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Тогда зависимость степени превращения от времени можно описать следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - (1 - e^{2,51 \cdot 10^{-4} \cdot t})$$

Список литературы

1. Николаев Н.С. // *Химия галоидных соединений фтора*. – М.: Наука, 1968. – 344с.
2. Дельмон Б. // *Кинетика гетерогенных реакций*. – М.: Мир, 1972. – 554с.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность использования тетрафторобромата калия в качестве фторирующего агента при переработке электронного лома. Данный процесс, хорошо описываемый уравнением «сокращающейся сферы», протекает в кинетической области.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЙОДИДА СЕРЕБРА

В.Д. Супруненко

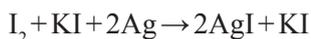
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vladislav94ru@mail.ru

Один из способов получения благородных металлов – электролиз. В этом направлении всегда проводились исследования в изучения влияния примесей, концентраций, расстояния между катодом и анодом и т.п.

Цель работы: определить влияние добавки изопропилового спирта на электропроводность раствора йодида серебра снятием ВАХ при различных концентрациях изопропилового спирта.

Раствор готовился из смеси йода и йодида калия в соотношениях 1:5 (масс.). Далее в растворе растворяли навеску серебра. В раствор вносили определенное количество изопропилового спирта до требуемой концентрации и проводили электролиз. Расстояние между катодом и анодом составляло 10 мм. В процессе на катоде осаждается серебро, а на аноде окисляется йод. Йод, выделяющийся на аноде, растворяется в изопропиловом спирте, и не экранирует анод [1].



Список литературы

1. Филиппов А.П., Нестеров Ю.В. *Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов*. – М.: Руда и металлы, 2009. – 236с.

Построены зависимости силы тока от напряжения (рисунок 1). Добавка изопропилового спирта в небольшом количестве позволяет увеличить проводимость раствора йодида серебра, благодаря растворению йода. Дальнейшее увеличение концентрации ИПС не приводит к увеличению проводимости, а только снижает её.

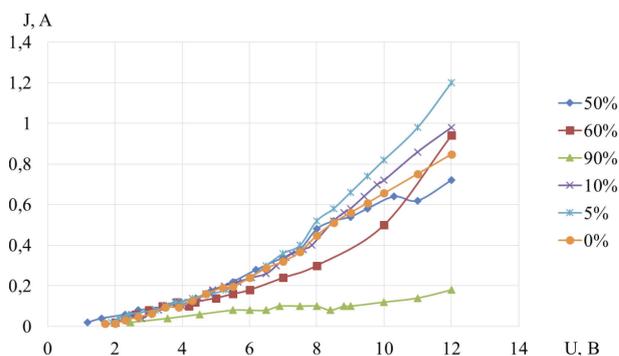


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика раствора йодида серебра при различной концентрации изопропилового спирта

ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

М.В. Супруненко

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mvt6@tpu.ru

Цена за 1 кг вольфрама, полученного по различным технологиям [1–3], увеличилась с 10\$ (2000 г.) до 56\$ (2014 г.), что является признаком увеличения спроса на вольфрам и недостатка предложения [4]. Мировые объемы производства вольфрама составляют порядка 25 тыс. тонн в год [5].

Предлагаемая схема получения паравольфрамата аммония из вольфрамового концентрата включает стадии автоклавного содового выщелачивания вольфрама, фильтрации, выделения вольфрамат-ионов из маточника на ионнообменной смоле, десорбции вольфрамат-ионов и концентрирования с осаждением паравольфрамата аммония.

Для проведения процесса ионообменного выделения вольфрамат-ионов в качестве вольфрамсодержащего раствора использовался продуктивный раствор автоклавно-содового выщелачивания с содержанием вольфрама 64,02 г/л. В качестве ионита использовался амфолит марки Purolite. Сорбция проходила в статических условиях в соотношении фаз Т:Ж=1:8 в течение одного часа. Избыточная основность нейтрализовалась концентрированной соляной кислотой.

Концентрация вольфрама определялась методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Концентрация карбонат- и гидрокарбонат-ионов определялась методом кислотного титрования с двумя индикаторами.

Как видно из графика на рисунке 1, наибольшее количество вольфрама сорбируется при рН=7, однако при данной кислотности начинается образование белого хлопьеобразного осадка – выпадение вольфрамовой кислоты [6]. Вы-

падение какого-либо осадка на этапе подготовки к сорбции ведет к нарушению технологического процесса, а выпадение вольфрамовой кислоты – к неизбежным потерям вольфрама. Таким образом, наиболее оптимальным значением рН является 8,5–9, при данном значении существенно увеличивается количество сорбированных вольфрамат-ионов, но еще не начинается выпадение осадка вольфрамовой кислоты.

При увеличении основности раствора уменьшается сорбция вольфрамат-ионов, что объясняется конкурирующей сорбцией карбонат- и гидрокарбонат-ионов в связи с увеличением их концентрации. Последние плохо десорбируются растворами хлорида аммония, поэтому при десорбции необходима дополнительная стадия регенерации смолы.

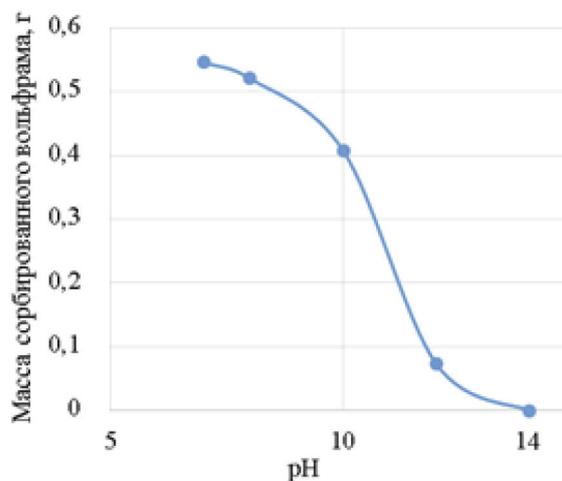


Рис. 1. Количество сорбированных вольфрамат-ионов в зависимости от кислотности среды

Список литературы

1. Крайденко Р.И., Передерин Ю.В., Филатов Д.С., Манучарянц А.Б., Карпов А.Г., Василишин М.С. Технология добычи вольфрама: современное состояние технологий // Ползуновский вестник, 2015.– Т.2.– №4.– С.135–139.
2. D'yachenko A.N., Kraidenko R.I., Perederin Y.V., Suprunenko M.V., Chegrintsev S.N. Pe-

riodic Sorption of Tungstate Ions on Anionite AV-17-8 // MATEC Web of Conferences, 2017.– Vol.96.– [00008, 4 p.].

3. Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Передерин Ю.В., Велижанский А.Ю. Автоклавное содовое выщелачивание вольфрама из минерального сырья // Ползуновский вестник, 2016.– №3.– С.156–159.

4. Новиков Н.И., Салихов В.А. Основные направления и перспективы развития минерально-сырьевой базы цветных и редких металлов в мире и России // Вестник Томского государственного университета. Экономика, 2015.– Т.30.– №2.– С.138–150.
5. Родионова И.А. Макрогеография промышленности мира: учеб.– М.: Московский Лицей, 2000.– 240с.
6. Мохосаев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах.– Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1977.– 168с.

МЕТОДИКА ВСКРЫТИЯ ФЛЮОРИТОВЫХ РУД С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТ

М.А. Убугунов

Научный руководитель – к.т.н., ассистент Л.Н. Малютин

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

В настоящее время в плавиковом шпате (флюорите) содержится большое число полезных химических элементов. Например: бериллий, магний, литий, алюминий, редкоземельные элементы, уран, и другие полезные элементы. Следовательно, перевод плавикового шпата в растворимую форму для дальнейшего извлечения полезных компонентов из растворов является актуальной проблемой для современной химической технологии.

Также были рассмотрены основные месторождения плавикового шпата, содержащие в своих рудах полезные элементы. Особое внимание уделялось бериллию [1].

На данный момент существует флотационная переработка флюоритовых руд, однако мы будем использовать вскрытие флюорита при помощи кислот [2].

Все эксперименты проводились на лабораторной микроволновой системе MARS 6 [3]. В качестве исходной навески использовалась руда Ярославская ГОК. Навески руд, одинаковой массы, помещались во фторопластовый автоклав. Фторопласт является хорошим антикоррозион-

ным материалом от фтора и фторидов. Затем к навескам руды приливались различные смеси кислот и проводилось вскрытие в лабораторной микроволновой системе MARS 6 при различных мощностях и одинаковом времени процесса. После этого полученную суспензию фильтровали. Твердый остаток прокаливался в муфельной печи при высокой температуре в течении часа. Прокаленный осадок взвешивался при помощи аналитических весов и находится степень вскрытия.

Далее эксперименты проводились при различном времени вскрытия процесса при оптимальной мощности вскрытия, полученной из предыдущих экспериментов.

На основе полученных результатов, строились графики зависимостей степени вскрытия от мощности и степени вскрытия от времени вскрытия. Также полученные результаты, объяснили невозможность использования серной кислоты, как основного вскрывающего реагента.

Были сделаны вывод о наиболее лучших вскрывающих реагентов и условиях для вскрытия флюорита.

Список литературы

1. Фатьянов А.В., Никитина Л.Г. Технология обогащения флюоритовых руд.– Новосибирск: Наука, 2006.– 196с.
2. Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России.– М.: ГЕОС, 2011.– 353с.
3. Руководство по эксплуатации лабораторной микроволновой системы mars 6.– СЕМ, 2014.– 186с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕКОНВЕРСИИ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Е.А. Царёва, К.А. Соловьева, В.И. Соболев
Научный руководитель – ассистент В.И. Соболев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eatsareva04220@mail.ru

За годы переработки природного урана скопилось большое количество отвального гексафторида урана (ОГФУ). Из-за невозможности широкого коммерческого применения страны вынуждены хранить или перерабатывать опасные отходы. До сих пор в мире не разработана промышленная схема полной утилизации ОГФУ. С точки зрения безопасности, принято переводить отвальный гексафторид урана в другие формы удобные для хранения и дальнейшего использования.

Существуют следующие способы переработки отвального UF_6 : 1) восстановление ОГФУ водородом с получением безводного фтороводорода и тетрафторида урана; 2) восстановление ОГФУ в водяной низкотемпературной плазме с получением безводного фтороводорода и оксидов урана; 3) восстановление ОГФУ органическими соединениями с получением фторорганических соединений (озонобезопасные фреоны) и тетрафторид урана; 4) восстановление ОГФУ серой с получением гексафторида серы и тетрафторида урана.

Целью данной работы является рассмотрение существующих способов реконверсии обеднённого гексафторида урана, расчет термодинамических параметров, выбор наиболее перспективного с точки зрения получаемых продуктов и термодинамических величин.

Согласно термодинамическим параметрам, полученным из расчета (расчет ΔG при заданной температуре осуществлялся с помощью первого приближения Улиха), взаимодействие гексафторида урана с водородом, серой и четырёххлористым углеродом происходит с большим выделением теплоты (реакции экзотермические, $\Delta H < 0$). В отличие от реакции восстановления ОГФУ водородом и четырёххлористым углеродом, ΔH восстановления серой в 6–7 раз выше и составляет – 444 кДж/моль.

Расчет энергии Гиббса взаимодействия $UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$ в интервале температур от 298 К до 1298 К показал, что реакция практически необратима ($\Delta G \approx -270$ кДж/моль). Константа равновесия реакции имеет максимальное зна-

чение при $T = 498$ К ($K_p = 1,45 \cdot 10^{29}$).

Наиболее вероятным условием для прохождения реакции $3UF_6 + S = 3UF_4 + SF_6$ является температура равная 298 К. При этом значении энергия Гиббса равна – 319,716 кДж/моль и константа равновесия $1,1 \cdot 10^{56}$. Такие термодинамические параметры указывают на большие значения выхода продуктов прямой необратимой реакции. На рисунке 1 представлен график зависимости натурального логарифма константы равновесия от величины, обратной температуре.

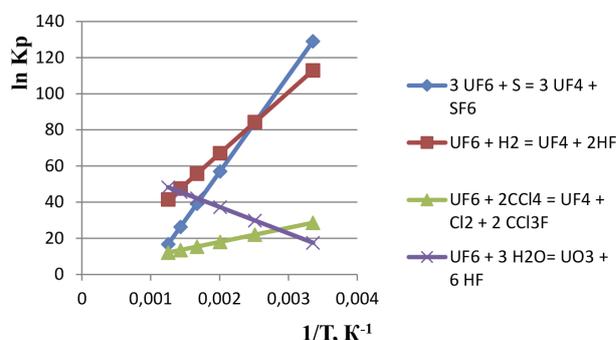


Рис. 1. График зависимости натурального логарифма константы равновесия от величины, обратной температуре

Восстановление ОГФУ водой возможно при высоких температурах $T = 1298$ К. Этим условиям соответствуют термодинамические величины равные $\Delta G_r = -597,061$ кДж/моль; $K_p = 1,07 \cdot 10^{24}$. Тепловой эффект реакции равен 121,59 кДж/моль. Процесс происходит с поглощением теплоты – эндотермическая реакция.

Взаимодействие ОГФУ с CCl_4 возможно при невысокой температуре 298 К. При этом наблюдается большой выход продуктов реакции. Константа равновесия равна $2,61 \cdot 10^{12}$. При более высоких температурах, например, при $T = 1298$ К наблюдается наибольшее значение энергии Гиббса $\Delta G_r = -910,016$ кДж/моль [1].

Таким образом, полученные значения термодинамических параметров указывают на то, что метод восстановления ОГФУ серой с получением гексафторида серы и тетрафторида урана является наиболее перспективным.

Список литературы

1. Галкин Н.П. Химия и технология фтористых соединений урана.– М.: Госатомиздат, 1961.– 344с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ ФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ВОЛЬФРАМА, СОРБИРУЮЩЕГОСЯ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8

С.Н. Чегринцев, В.С. Кононенко
Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

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

Применение сорбционных процессов для извлечения ионов WO_4^{2-} из вольфрамсодержащих растворов с помощью анионообменных смол широко известно и используется для получения товарного продукта (WO_3) с чистотой не менее 99,97%. Актуальной задачей прикладной химии растворимых вольфрамсодержащих соединений является исследование и применение опыта ионообменных процессов для растворов, содержащих комплексные соединения, к которым следует отнести двойную соль диоксопентафторовольфрамата аммония – $(NH_4)_3WO_2F_5 = (NH_4)_3[WO_2F_4]F$. Предварительные лабораторные исследования по проведению процессов сорбции W-иона из водных растворов диоксопентафторовольфрамата аммония на анионообменной смоле АВ-17-8 показали возможность извлечения целевого компонента из продуктивных растворов с выходом не менее 80%. Целью настоящего исследования является установление формы фторидного комплексного иона вольфрама, сорбирующегося на ионообменной смоле АВ-17-8 и причины проскока (20%) вольфрама при проведении процесса сорбции.

Для лабораторных исследований принимается, что процесс сорбции на ионообменной смоле может протекать по следующим ионами: $WO_2F_5^{3-}$, $WO_2F_4^{2-}$, $WO_2F_3^-$. В основе методики установления формы ионов участвующих в процессе сорбции принимаются эксперименты по определению фтора в продуктивных растворах до и после ионного обмена. За основу определения содержания F-иона был взят ГОСТ 4518-

75 [1], согласно которому из анализируемого раствора отбирали 1 мл аликвоты и смешивали с 15 мл воды. К полученному раствору приливали 15 мл формалина. В качестве индикатора использовался фенолфталеин в объеме 3–5 капель. Титрование проводится до появления устойчивой розовой окраски раствора. Измерения осуществлялись не менее 3 раз для каждого из растворов.

На титрование исходного раствора (20 мл), полученного после выщелачивания фторированного продукта, израсходовано 14,1 мл 1 н. NaOH; раствора, полученного после ионного обмена – 10,6 мл; раствора, полученного после десорбции – 3,9 мл. Содержание F-иона в каждом растворе соответственно равно 0,2679 г, 0,2014 г, 0,0741 г.

По данным проведенных экспериментов на смоле сорбируется 2,5742 г комплексного вольфрамсодержащего иона, что превышает теоретические данные, в случае присутствия вольфрама в виде $WO_2F_5^{3-}$. Причиной этой разницы может являться сорбция F-иона в растворе в свободном состоянии из-за избыточного бифторида аммония.

Для определения количества сорбированного F-иона готовится раствор NH_4HF_2 : 5 г растворяется в 20 мл H_2O . Отбирается 20 г смолы, заряженной на OH-ион. Полученная смола промывается и проводится ионный обмен с ранее приготовленным раствором NH_4HF_2 . Затем измеряется количество F-иона в исходном растворе и в растворе после ионного обмена. Данные анализа занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Титрование раствора NH_4HF_2

Раствор	V_a , мл	C_{NaOH} , моль/л	V_{NaOH} , мл	Содержание F-иона, г
исходный	1	1	8,4	0,1596
после ионного обмена			3,6	0,0684

На титрование 1 мл раствора NH_4HF_2 израсходовано 8,4 мл 1 н. раствора NaOH , а на раствор после ионного обмена – 3,6 мл. Содержание F-иона в каждом из растворов соответственно равно 0,1596 г и 0,0684 г. Откуда следует вывод, что на 20 г смолы сорбируется 0,0912 г F-иона.

Возвращаясь к вольфрамсодержащему раствору, можно определить, что если вольфрам в виде фторсодержащего иона сорбируется на 80%, то для свободный F-ион должно приходиться 20%. Тогда из проведенных экспериментов следует, что на 20 г смолы может содержать

0,3648 г F-иона в свободном виде.

Из теоретических данных следует, что содержание F-иона в случае $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$ на смоле будет сорбироваться 0,9817 г, $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ – 0,7853 г, в WO_2F_3^- – 0,5890 г. Тогда содержание F-иона в свободном виде на смоле должно составлять 0,3483 г, если вольфрам сорбируется в виде $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$; 0,5447 г – $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$; 0,7410 г – WO_2F_3^- .

Полученное значение говорит о том, что наиболее вероятно присутствие на смоле фторсодержащего иона вида $\text{WO}_2\text{F}_5^{3-}$.

Список литературы

1. ГОСТ 4518-75. Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 1998. – 8с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПРОДУКТОВ ФТОРИРОВАНИЯ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ

Т.В. Чернова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanyachernova23@gmail.com

Получение реактивов и материалов (товарной продукции) с заданным элементным составом является важной задачей химической промышленности. В зависимости от дальнейшей области применения химического продукта устанавливаются требования по его чистоте, включающие нормативы и ограничения как по общему содержанию примесей, так и по содержанию специфических примесей. Паравольфрамат аммония (ПВА), используемый как промежуточное соединение в металлургии вольфрама, является одним из таких примеров, когда чистота реактива по международным стандартам должна быть не менее 99,99% (CAS № 11120-25-5). Из-за специфики состава и технологии переработки вольфрамсодержащего сырья устанавливаются особые требования к ПВА по содержанию примесей молибдена, железа, титана, алюминия и кремния.

Существующие технологии переработки вольфрамсодержащих концентратов с помощью солянокислого вскрытия успешно решают задачу получения ПВА заданного состава, тем не менее, области применения солянокислотных схем ограничены и чувствительны к составу исходно-

го сырья – технологически целесообразно перерабатывать концентраты шеелитовые (CaWO_4) с низким содержанием целевых примесей.

Так же известны способы переработки шеелитовых концентратов, предусматривающие взаимодействие сырья с растворами бифторида аммония [1] или расплавами фторида аммония с последующим водным выщелачиванием, при котором достигается высокая степень извлечения вольфрама из раствора в виде фтораммонийного комплекса (диокситривольфрамата аммония).

Недостаток указанных способов аналогичен ранее описанному – эффективность в полной мере оправдана для вскрытия «чистого» шеелита. Современные шеелитовые месторождения помимо основного компонента содержат ряд контролируемых в конечной продукции примесей (Mo, Fe, Ti, Al, Si). Данные компоненты в процессе вскрытия образуют фторсодержащие соединения различной растворимости, которые регистрируются в растворах после выщелачивания в количестве выше нормативных показателей, установленных для конечной продукции. В качестве мер по дальнейшей очистке растворов рассматриваются: дробное выщелачивание, пе-

рекристаллизация, высаливание и осаждение.

В настоящей работе предлагается рассмотреть способ очистки, заключающийся в увеличении эффективности протекания процесса растворения диокситривольфрамата аммония и сопутствующего осаждению примесей с помощью контролируемого уровня pH выщелачивающего раствора.

В ходе проведенных исследований использовался фторированный продукт, полученный путем спекания шеелит-ферберитового концентрата с повышенным содержанием примесей (Mo – 0,2%, Fe₂O₃ – 10%, TiO₂ – 2%, Al₂O₃ – 1,8%, SiO₂ – 1%) с бифторидом аммония при 180 °С в течение 2 часов (степень вскрытия не менее 95%). Методика исследования основана на выщелачивании навески фторированного продукта в водном растворе аммиака с варьируемой концентрацией (от 5% до 25% масс.); достижение заданной кислотности среды (pH от 4 до 7,5) осуществлялось варьируемым количеством приливаемого раствора; процесс проводился при непрерывном перемешивании; время

проведения процесса ограничивалась достижением стабильного уровня заданной кислотности среды в течение не менее 10 минут; определение содержания примесей в полученных растворах осуществлялось с помощью элементного анализа на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo iCAP 6300 Duo.

В ходе проведенных исследований установлено, что оптимальными условиями проведения стадии растворения диокситривольфрамата аммония в растворе аммиака являются: показатель кислотности среды (pH)=6,5, концентрации аммиака 5%, соотношения тв.фаза:раствор 1:2, что соответствует чистоте растворенного диокситривольфрамата аммония по целевым примесям не менее 95,28% масс. Основные примеси Mo – 0,2%, Ti – 3%, Si – 1,5% масс. Содержание примесей Fe – 0,005%, Al – 0,002%.

Установлено, что с увеличением pH среды выше 6,5 начинает протекать реакция гидролиза диокситривольфрамата аммония, что выходит за рамки задач проводимых исследований.

Список литературы

1. Велешко Н.А., Раков Э.Г., Ягодин Г.А. // Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, 1977.– №97.– С.30–32.

АММОНИЙНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРАММОНИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ю.П. Шестакова, А.Ю. Эдокова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

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

Вольфрам является одним из самых тугоплавких металлов, что позволяет использовать его в областях, связанных с высокими температурами. Важной областью применения чистого вольфрама и его сплавов является электротехническая промышленность [1]. В связи с широким спектром применения вольфрама, возросла необходимость получения его в чистом виде. В Томском политехническом университете, на кафедре химической технологии рассеянных, радиоактивных, редких элементов разрабатывается технология переработки вольфрамового концентрата с использованием аммиачного вы-

щелачивающего реагента. Разработанный метод отличается своей малостадийностью, что является его преимуществом перед существующими технологиями количественного выделения вольфрама из фтораммонийных растворов [2]. Целью данной технологии является выделение вольфрама, очищенного от примесей Mn, Si, Fe, Ti, Zr.

Для проведения выщелачивания вольфрамсодержащего продукта использовался водный раствор аммиака с различной концентрацией. Процесс осуществляется при интенсивном перемешивании фракции, содержащей фторирован-

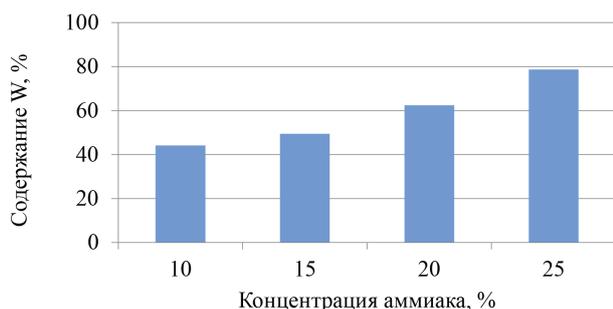


Рис. 1. Зависимость содержания вольфрама от концентрации NH_3

ный продукт массой 10 грамм и аммиачный выщелачивающий реагент в количестве 20 грамм. Последующий процесс фильтрации позволяет отделить твердую фазу, поступающую в отвал, от раствора, необходимого для проведения элементного анализа на атомно-эмиссионном спектрометре.

Относительно полученных экспериментальных данных была построена зависимость (рисунок 1) содержания вольфрама от концентрации аммиака.

С увеличением концентрации выщелачивающего реагента, содержание вольфрама увеличивается практически в два раза, что позволяет применять данный метод для очистки фториро-

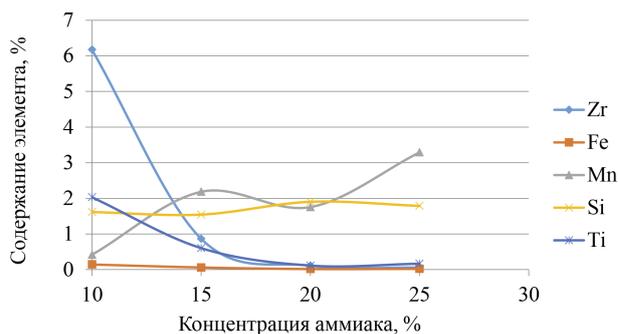


Рис. 2. Зависимость содержания примесей от концентрации NH_3

ванного продукта от примесей.

Также была построена зависимость содержания примесей от увеличения концентрации NH_3 (рисунок 2).

При увеличении концентрации аммиака содержание Ti и Zr уменьшается на 91,9% и 99,12% соответственно. Содержание железа изначально составляло минимальное количество, тем не менее, наблюдается его уменьшение на 85,6%.

Такие элементы как кремний и марганец ведут себя иначе: содержание Si увеличилось на 10%, количество марганца возросло в 13 раз от начального содержания в растворе.

Список литературы

1. Зеликман А.Н. Вольфрам.– М.: Металлургия, 1987.– 240с.
2. Пат. 2427657 РФ, Селективное извлечение

вольфрама (VI) из растворов катионов тяжелых металлов / Воропанова Лидия Алексеевна.– Опубликовано: 27.08.2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНА НА СМОЛЕ АВ 17-8

А.Ю. Эдокова, Ю.П. Шестакова

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.Д. Киселёв

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

Применение вольфрама определяется его исключительными свойствами (тугоплавкость, химическая стойкость, высокая механическая прочность), которые позволяют использовать его в производстве качественных сталей, нитей накаливания в осветительных приборах, в качестве электродов [1]. В связи с актуальностью практического применения вольфрама в промышленности в Томском политехническом университете, на кафедре химической технологии радиоактивных, рассеянных, редких элементов

рассматривается перспективный метод переработки вольфрамсодержащих концентратов с использованием фторида аммония. В отличие от уже существующих методов количественного выделения вольфрама из фтораммонийных растворов [2], являющихся ресурсо- и энергоёмкими (необходимость нейтрализации и упаривания низкоконцентрированных растворов), являющихся многостадийными, рассматриваемый процесс позволяет организовать извлечение вольфрама из раствора фторированного продук-

та после выщелачивания с использованием ионообменных процессов, в частности – сорбция вольфрамат-иона на смоле

АВ 17-8. Исследования по сорбционному извлечению вольфрамат-иона с целью получения полупродукта с заданной частотой рассматривается с учетом наличия примесей Al, Fe, Ti, Zr в исходном концентрате.

В основе исследуемого процесса лежит механизм сорбционного извлечения вольфрамат-иона на смоле АВ 17-8, заряженной ионами Cl^- :



Для проведения сорбционных исследований использован вольфрамсодержащий раствор (143,63 г/л $WO_2F_3^-$), полученный водным выщелачиванием продуктов фтораммонийного вскрытия вольфрамового концентрата.

Процесс сорбции осуществлялся в следующих условиях: 100 г смолы АВ 17-8 (заряженной Cl^-) заливается 100 мл вольфрамсодержащего раствора, при непрерывном перемешивании в течение двух часов. Для построения кривой сорбции (рисунок 1) из сорбируемого раствора каждые 10 мин. проводился отбор аликвоты, которая анализировалась на содержание целевых элементов с помощью атомно-эмиссионного анализа.

Список литературы

1. Большаков К.А. *Химия и технология получения редких и рассеянных элементов.* – М.: ИЛ, 1976. – 361 с.
2. Зеликман А.Н. *Вольфрам.* – М.: Металлургия, 1987. – 241 с.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ РУДАХ

С.Б. Юлусов

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Козлов

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Казахстан, г Алматы, s1981b@mail.ru

Редкоземельные металлы находят все большее применение в высокотехнологичных сферах промышленности, благодаря своим специфическим свойствам, связанным с высокой химической активностью.

В связи с наращиванием выпуска редкоземельных элементов изыскиваются дополнительные сырьевые источники. Одним из них может быть черносланцевая руда месторождения Бала-

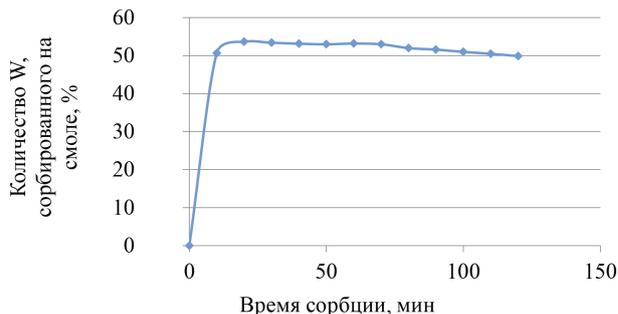


Рис. 1. график зависимости количества вольфрама, осажденного на смоле, от времени сорбции

Относительно данных, полученных экспериментально, был построен график зависимости количества вольфрама, сорбированного на смоле, от времени проведения эксперимента. Кривая сорбции в интервале от 20 до 120 мин. носит линейный характер, со средним отклонением измерений не более 5%, это свидетельствует о том, что процесс сорбции протекает в первые 10–20 мин. при достижении полной обменной емкости ионита равной $78,6 \pm 22$ мг/г ($WO_2F_3^-$).

Процесс десорбции $WO_2F_3^-$ со смолы осуществлялся 100 г 15% раствора аммиака, взятого в соотношении 1 : 1 (тв : ж, масс.). Концентрация вольфрама в десорбате составила 21,42 г/л, что составляет 59% от исходного содержания на ионообменной смоле.

ускандык, содержание РЗЭ в которой составляет 0,112%.

Рудное поле месторождения Балаускандык представляет собой часть ванадиеносного бассейна Северо-Западного Каратау (Казахстан). Ванадиевое оруденение связано с углисто-кремнисто-сланцевой формацией. Кремнистая пачка четко расчленяется на ряд слоев и представлена лидитами, фтанитами, кварцитами, угли-

Таблица 1. Химический состав черносланцевых руд

Содержание, %										
SiO ₂	C	V	Mo	U	Fe	Al	Ba	P	РЗЭ	Sc
73,2	15,3	0,8	0,03	0,008	4,2	4,3	1,01	0,71	0,112	0,001

Таблица 2. Содержание РЗЭ в черносланцевых рудах

Содержание РЗЭ тяжелой подгруппы, %								ΣTR
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	
0,007	0,003	0,005	0,004	0,017	0,007	0,014	0,001	0,112
РЗЭ тяжелой подгруппы			Содержание РЗЭ легкой подгруппы, %					
Yb	Y	ΣTR _Y	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	
0,011	0,012	0,081	0,003	0,005	–	0,023	0,031	

сто-кварцево-серицитовыми сланцами.

Данное месторождение относится к забалансовым, трудноскрываемым рудам, на настоящий момент приоритетное направление – извлечение ванадия. Однако для рентабельной переработки данного сырья необходимо комплексное извлечение ценных компонентов. Учитывая повышенный интерес к редкоземельным элементам, в первую очередь, следует остановиться на возможном попутном извлечении РЗЭ. В этой связи необходимо детальное физико-химическое исследование исходной руды, направленное на изучение форм нахождения редкоземельных элементов и, по возможности, состава их соединений.

Содержание редких и редкоземельных элементов в пробах контролировали атомно-эмиссионной спектроскопией на атомно-абсорбционном спектрометре AA240 FS Varian BVB.

Рентгеноспектральный микроанализ был проведен на микроанализаторе JXA-8230 с использованием растровой электронной микроскопии в обратно-рассеянных и во вторичных электронах, энергодисперсионной и волнодисперсионной спектроскопии.

Результаты химического анализа представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы, черносланцевые руды относятся к высококремнистым. Наиболее представительными элементами являются вана-

дий, РЗЭ и молибден.

Из таблицы 2 видно, что наиболее представительной является группа тяжелых РЗЭ.

Согласно петрографическим исследованиям, типичный элемент-спутник в рудоносных сланцах – молибден присутствует в виде минералов молибденита и иордизита. Вмещающая порода представлена кварцево-углеродисто-слюдистыми образованиями с вкраплениями кварца и системой кварцевых прожилков, секущих породообразующую матрицу, а урановые минералы – урановыми слюдками.

Железо присутствует в виде оксидов и пирита, а алюминий – в виде гидроксокалиевого силиката, медь – в виде сульфида.

Более интересная информация о формах нахождения РЗЭ получена с помощью электронно-зондового исследования пробы руды.

Встречены и проанализированы 2 зерна редкоземельных минералов.

Исследования показали, что редкоземельные элементы находятся в виде фосфатов в кремнесодержащей оболочке, основное количество молибдена – в виде молибденита, урановые минералы концентрируются в слюдах. В небольших количествах присутствует золото.

Полученные данные станут основой для разработки эффективной технологии комплексной переработки черносланцевых руд.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ С ТУГОПЛАВКИМИ РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Ж.Е. Яхияева, С.К. Килибаева, А.Н. Алтенова

Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник Л.Я. Агапова

АО «Институт Металлургии и Обогащения»

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова 29/133, j_a_n_s_i@mail.ru

В настоящее время исследования в области электролитического осаждения никелевых и ренийсодержащих сплавов являются актуальными, так как наблюдается подъем развития электронной, авиационно-космической, энергетической отраслей, где эти сплавы широко применяются [1]. Электролитические сплавы, получаемые из водных растворов при низких температурах, в отличие от литейных обладают качественно новыми свойствами: электронными, механическими и т.д. [2]. Использование мембранного электролиза и в качестве электролита растворов высокочистых солей металлов даст возможность получить сплавы высокой чистоты, обладающие наиболее ценными свойствами. Осаждение из водных растворов электролитических никелевых сплавов с несколькими тугоплавкими редкими металлами (с содержанием каждого металла в сплаве в пределах 0,5–10 мас. %) позволит получить материалы с высокими физико-химическими и конструкционными характеристиками.

Данная работа посвящена изучению влияния основных параметров электролиза на выход по току, структуру, фазовый и химический состав электролитических никелевых сплавов с Re, W и Mo.

Опыты по получению электролитических сплавов проводили в термостатированной электрохимической ячейке с платиновым анодом и титановым катодом в условиях мембранного электролиза при продолжительности процесса 4 ч. Перемешивание осуществляли с помощью перистальтического насоса за счет циркуляции раствора в катодной камере. Катодные осадки сплавов анализировали рентгенофлуоресцентным (РФЛА), рентгенофазовым (РФА), электронно-микроскопическим методами. В качестве электролита использовали сернокислые фторидные растворы (H_2SO_4 – 40; NaF – 10 г/дм³) соединений Ni, Re, W и Mo с содержанием никеля 20 г/дм³.

Для определения оптимальных параметров электрохимического осаждения никелевых сплавов с Re, W и Mo из их водных растворов изучено влияние соотношения концентраций

ионов металлов в электролите (1,0; 1,5; 2,0; 2,5 г/дм³), катодной плотности тока (400, 500, 600, 700 А/м²), температуры (30, 40, 50, 60 °С) и скорости потока электролита (20, 40, 60, 80 об/мин.) в катодной камере электролизера.

Установлено, что с увеличением концентраций Re, W, Mo (от 1,0 до 2,5 г/дм³) в исходных растворах выход по току (ВТ) катодных осадков повышается от 14,1 до 42,0%. Осадки в виде порошка получают при концентрации Re, W, Mo в исходном электролите 2 г/дм³. С ростом концентрации Re, W, Mo от 1 до 2,5 г/дм³ в составе осаждаемых катодных осадков кроме фазы Ni появляются фазы триоксидов W и Mo, Ni–Mo сульфиды. В пределах концентраций Re, W, Mo 1,5–2,0 г/дм³ структура катодных осадков представлена более мелкими зернами со слабым сцеплением. Рост концентрации до 2,5 г/дм³ приводит к укрупнению зерен осадков сплавов.

Рост катодной плотности тока от 400 до 600 А/м² в процессе осаждения сплавов приводит к увеличению ВТ от 17,4 до 30,0%. Дальнейшее повышение плотности тока до 700 А/м² несколько снижает ВТ до 23,5%. С ростом плотности тока содержание Ni в осадках сплавов повышается от 29 до 72 мас. %. Фазовый состав сплавов представлен твердыми растворами Re, W, Mo в никеле.

Изменение температуры в пределах от 30 до 60 °С при осаждении сплавов из растворов при плотности тока 600 А/м² увеличивает ВТ от 23 до 30,0%. Результаты РФА показали, что с ростом температуры в составе катодных осадков увеличивается содержание фазы Ni. По данным РФЛА с ростом температуры в катодных осадках возрастает содержание, мас. %: Re от 2,07 до 3,10; W от 1,32 до 9,61; Mo от 1,03 до 2,23. Более высокий ВТ осаждения осадков на основе соединений Ni с Re, W, Mo получен при температуре растворов 40 °С. В зависимости от скорости потока электролита (20, 40, 60, 80 об/мин.) ВТ составляет, соответственно: 33,5; 40,0; 30,4; 28,8%. В полученных осадках содержание Ni и тугоплавких редких металлов снижается, мас. %: Ni от 59 до 54; Re от 3,1 до 1,2; Mo от 3,1 до 1,0; W от 3,6 до 0,5. Дополнительно был

проведен отжиг полученных порошков сплавов в токе инертного газа аргона при температуре 400 °С, время выдержки 1 ч. По данным РФА

основу сплавов представляют фазы металлического никеля, оксидов никеля, молибдена и вольфрама, твердые растворы Re, Mo, W в никеле.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. // *Технология легких сплавов*, 2007. – №2. – С.6–16.
2. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновцов Ю.И. *Структура и свойства электролитических сплавов.* – М.: Наука, 1992. – 255с.

Секция 6 | Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ПРИМЕНЕНИЕ РЯСКИ (*Lemna minor*) ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ИЗ МЕТАНТЕНКА

А.А. Аль Кассаб, Г.А. Шевченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

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

Хранение органических отходов сельского хозяйства (навоза) на площадках складирования приводит к потере большого количества питательных веществ в результате их вымывания дождевыми водами в почву и грунтовые воды, неконтролируемым выбросам метана в атмосферу в результате разложения органики. При анаэробной переработке навоза в метантенках получается биогаз и сточные воды, обогащенные питательными веществами. Эффективное извлечение питательных веществ из полученных сточных вод (и следовательно их очистку) можно осуществить с помощью ряски. В данной работе приводятся результаты изучения очистки сточных вод, полученных из метантенка с помощью вида ряски *Lemna minor*.

Ряска – это маленькое свободно плавающее водное растение, принадлежащее к семейству *Lemnaceae*. Это семейство разделяется на четыре рода (расположены по убыванию количества видов): *Spirodela*, *Lemna*, *Wolffiella* и *Wolffia* [1]. Ряска обладает высокой скоростью поглощения

питательных веществ (азот, фосфор, микроэлементы), ее легко собирать – это позволяет использовать ее для очистки различных сточных вод и в дальнейшем перерабатывать, либо использовать непосредственно биомассу ряски как белковый корм.

В период роста ряска может поглощать до 83,7% и 89,4% азота и фосфора из сточных вод [2]. Согласно исследованиям [3], ряска может поглотить до 98% азота (по Кельдалю) и 98,8% общего фосфора, при этом скорость поглощения азота составляет 4,4 г/(м²•д), а концентрация растворенного кислорода увеличилась в очищаемых сточных водах в среднем с 0 до 3,0 мг/л. В работе [4] для очистки использовался вид ряски *L. punctata* и сточные воды с начальной концентрацией ионов аммония 240 мг/л, скорость поглощения аммония при этом составила 1,0 мг/(л•ч) и фосфат-ионов 0,13 мг/(л•ч). В ходе исследования способности *Lemna minor* очищать сточные воды свиных ферм была установлена скорость поглощения азота и фосфора 2,1

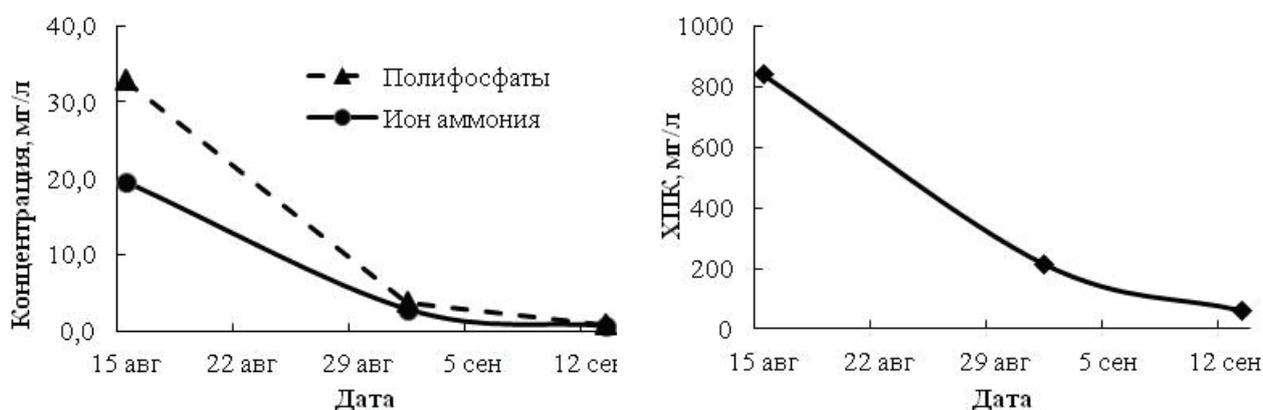


Рис. 1. Изменение концентрации ионов аммония, полифосфатов (слева) и ХПК (справа) в водоеме с ряской в районе корпуса ТГУ

г/(м²•д) и 0,6 г/(м²•д) соответственно [5].

Для оценки способности ряски очищать воду в природных условиях в водоеме с ряской за корпусом ТГУ были взяты три образца воды. Первый образец был взят 15 августа 2016 г., следующие два – с интервалом в две недели. За месяц в этом водоеме концентрация ионов аммония уменьшилась в 33 раза, полифосфатов в 63 раза, значение ХПК в 13 раз (рис. 1).

Список литературы

1. Landolt E., Kandeler R. *Biosystematic investigations in the family of duckweeds (Lemnaceae) (vol. 4) // The family of Lemnaceae—a monographic study, 1987.— Т.2.— С.211–34.*
2. Xu J., Shen G. *Growing duckweed in swine wastewater for nutrient recovery and biomass production // Bioresource Technology, 2011.— Т.102.— №2.— С.848–853.*
3. Mohedano R.A. et al. *High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds // Bioresource Technology, 2012.— Т.112.— С.98–104.*
4. Cheng J. et al. *Nutrient recovery from swine lagoon water by Spirodela punctata // Bioresource Technology, 2002.— Т.81.— №1.— С.81–85.*
5. Cheng J. et al. *Nutrient removal from swine lagoon liquid by Lemna minor 8627 // Transactions of the ASAE, 2002.— Т.45.— №4.— С.1003.*

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ

Т.А. Гесс, А.В. Егошина, Е.А. Жидкова, Д.Ю. Попова, О.П. Маркушенко
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Растительные природные материалы, солома, шелуха злаков, опилки, торф уже давно применяются для ликвидации аварийных разливов нефти [1]. Несмотря на разнообразие природных сорбентов надо отметить высокое влагопоглощение и сравнительно низкую нефтеемкость по сравнению с полимерным и неорганическим сорбентам. Целлюлозосодержащие сорбенты имеют ряд преимуществ: дешевизна, доступность, способность к саморазрушению в окружающей среде. Однако сорбенты обладают сравнительно низкой сорбционной емкостью по отношению к нефти вследствие своей гидрофильности, которую обеспечивают функциональные групп целлюлозы.

Поэтому актуальной является задача создания высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы, обладающих гидрофобными свойствами, путем различных способов модификации с использованием доступных реагентов.

К основным методам модификации целлюлозосодержащих сорбентов относятся механические, физические, химические и физико-хи-

Для оценки параметров скорости роста ряски и поглощения ею питательных веществ из сточных вод в лабораторных условиях был поставлен эксперимент по выращиванию ряски *Lemna minor* на растворе сточных вод, полученных из метантенка при переработке коровьего навоза. Для роста ряски поддерживались оптимальная температура, освещенность и период освещения.

мические.

Из физических методов модифицирования нами было использовано воздействие высоких температур, замораживание, механоактивация. Для изучения дисперсности частиц на сорбционную активность торф мох предварительно размалывали, а затем фракционировали с использованием сит.

Для повышения гидрофобности сорбентов основным направлением является модифицирование целлюлозосодержащих сорбентов, которая заключается в обработке химическими веществами: гидроксидом натрия, обработка органическими кислотами, карбонизация. Методом химической модификации сорбентов был проведен синтез сложных эфиров целлюлозы этерификацией гидроксильных групп действием органических и минеральных кислот. Сложный эфир целлюлозы проводили в диметилформамиде при температуре 70–80 °С в присутствии уксусного ангидрида. Соотношение реагирующих компонентов – 1 : 2,5. Нагрев вели в течение трех часов, после чего продукт отфильтровыва-

Таблица 1. Зависимость поглощения МГ от дисперсности сорбентов

Торф				Мох			
Исходный		Модифицированный		Исходный		Модифицированный	
Дисперсность	С МГ (мг/л)	Дисперсность	С МГ (мг/л)	Дисперсность	С МГ (мг/л)	Дисперсность	С МГ (мг/л)
0,14	11	0,14	76	0,14	36	0,14	77
0,5	13	0,5	30	0,5	33	0,5	90
1	7,0	1,0	19	1,0	35,2	1,0	99
1,4	1,0	1,4	1,0	1,4	29	1,4	83

ли, промывали водой и сушили. В ИК-спектре отметили появление полосы поглощения при 1730 см, характерной для ацетатной группы. Интенсивность полосы поглощения при 3400 см, соответствующей гидроксильной группе, заметно уменьшилась.

Обработка сорбентов проводилась 0,01–1 % раствором соляной кислоты. После чего выдерживали при комнатной температуре в течение часа, промывали до нейтрального значения pH среды и сушили в при температуре 100 °С до постоянного веса.

Предварительно увлажненные сорбенты (при модуле вода/сорбент 25, 50, 100) замораживали при температуре (–18 °С), после чего высу-

шивали при 100 °С.

В таблице 1 приведена адсорбционная емкость торфа и мха, обработанные 0,01–1 % раствором соляной кислоты. По снижению концентрации метиленового голубого (МГ) в водном растворе судили по изменению оптической плотности при длине волны 612 и 662 нм. на спектрофотометре Evolution – 201. Как видно из табл. 1 поглощение МГ увеличивается с уменьшением дисперсности частиц, причем мох обладает большей адсорбционной способностью по сравнению с торфом.

Таким образом, перспективным материалом является природный сорбент торфяной мох (*Sphagnum Dill.*)

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 resources] // *Procedia Chemistry*, 2015.– Vol.15.– P.231–236.

РАЦИОНАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

Б.Д. Гимаев

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

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

Тепловые станции, работающие на твёрдом топливе, в частности на угле, вырабатывают три продукта: тепло, электроэнергию и золошлаковые материалы (ЗШМ). Причём, в заслугу тепловым станциям ставят только первые два продукта, а последний обычно причисляют к неизбежным отходам деятельности. Энергетикам не особенно интересно заниматься непрофильной деятельностью и вопросы, связанные с переработкой золошлаков возникают только в случаях, когда трудно их избежать. В частности, вопрос становится актуальным при переполнении очередного золоохранилища, возникновении

претензий со стороны контролирующих органов или при очередном всплеске интереса к материалу.

Многочисленные исследования по применению ЗШМ показали, что при правильном научно-технологическом подходе они представляют достаточно интересный техногенный материал с широкими возможностями применения. Основной ограничивающий фактор к применению – это крайне неоднородный физико-химический состав зольной залежи. Устранение неоднородности возможно путём разбора ЗШМ на составляющие компоненты. Одним из наиболее значи-

Таблица 1. Химический состав проб ЗШМ

Наименование пробы	Содержание, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	P ₂ O ₅	п.п.п.	SO ₃
Текущего сброса	49,3	0,8	19,3	9,5	0,2	1,7	3,5	2,6	0,5	11,5	0,9
Лежалая проба	49,9	0,7	18,5	4,9	0,1	0,9	2,2	2,6	0,3	19,1	0,2

мых компонентов в массе ЗШМ, определяющим возможность или целесообразность его дальнейшего применения, является угольный недожог. По разу причин, в топках отечественных тепловых станций не происходит полного сгорания угля и часть угольных частиц оказывается в золошлаках. В зольных материалах может быть до 30% угольного недожога. С одной стороны, невыгоревший полностью уголь представляет энергетический интерес, а с другой стороны, столь высокое содержание угля в зольной массе ограничивает её применение в качественных строительных материалах – не более 5–7%.

Таким образом, комплексное использование золошлаков без обязательного извлечения из них угольного недожога невозможно или резко ухудшает свойства смеси.

Объектом исследований стали ЗШМ Северской ТЭЦ использующей угли Кузбасского бассейна. Были взяты пробы: пульпы текущего сброса и пробы из лежалых отвалов (с максимальным содержанием угольного недожога по результатам анализов). Химический состав проб приведен в таблице 1.

Большинство исследователей пытаются идти по, казалось бы, очевидному пути извлечения угольного недожога методом флотации. Нами так же были проведены аналогичные исследования на лабораторной флотомашине ФМЛ-1. В качестве пенообразователя использовали КОБС, а в качестве собирателя – керосин. Максимально достигнутая степень извлечения угольного недожога приведена в таблице 2.

Микроскопирование показало, что значи-

Таблица 2. Степень извлечения угольного недожога

Наименование пробы	Содержание общего углерода, %	Извлечение углерода флотацией, %
Текущего сброса	9,55	35–42
Лежалая проба	18,33	17–25

тельная часть угольного недожога покрыта стекловидной плёнкой расплава зольного материала. Частицы угольного недожога находятся как бы, внутри зольных частиц, не имея свободной поверхности для контакта с флотореагентами, что приводит к низкой степени извлечения. Дополнительно к этому более низкий процент извлечения угольного недожога флотацией из лежалой пробы по сравнению с пробой текущего сброса объясняется окислением доступной поверхности частиц угольного недожога и утратой ими гидрофобных свойств, в результате чего они теряют контрастные свойства в сравнении с зольными частицами.

Результаты показывают, что для извлечения угольного недожога малоприменимы методы флотации. Наиболее перспективным возможно являются способы, основанные на разнице плотностей угольного недожога и зольного материала. В этом случае может быть достигнута значительная степень извлечения угольного недожога из золошлака с достижением менее 5% остаточного содержания, и получения концентрата угольного недожога, имеющего самостоятельную товарную ценность.

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

А.В. Егошина, Н.А. Саввина, Д.А. Ваняшин
 Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Синтетические красители и пигменты являются одной из основных причин загрязнения окружающей среды во многих отраслях промышленности, таких как пищевая, текстильная, кожаная, производство бумаги, пластмассы, косметики. Эти отрасли образуют весьма загрязненные цветные потоки сточных вод с большим количеством взвешенных органических твердых веществ.

Основным способом очистки сточных вод является процесс адсорбции. В качестве адсорбентов нашли применение различные неорганические сорбенты: цеолиты, алюмосиликаты. Синтетические волокна (полиолефины) используются в стационарных адсорберах. Все большее применение находят целлюлозосодержащие сорбенты (опилки, листья, кора лиственных и хвойных пород деревьев, шишки, скорлупа орехов, шелуха, семена, стебли различных растений, торф) [1, 2].

Перечисленные сорбенты имеют ряд преимуществ: они не дороги, доступны. Кроме того при выборе сорбента основным требованием к ним является способ утилизации, биологическая инертность и биоразлагаемость в окружающей среде.

Целью данного исследования является изучение адсорбционной активности природных сорбентов: торфа, опилок различных пород деревьев, мха. Основным требованием, предъявляемым к сорбентам, является высокая поглощающая способность за короткий промежуток времени. Поэтому было изучено изменение адсорбции во времени для сорбентов: активи-

рованный уголь марок мох, торф и модифицированный торф и мох. Данные исследования приведены в таблице 1.

Объектами исследования выбран краситель метиленовый голубой (по технологической классификации красителей метиленовый синий, метиленовая синь) и природные растительные сорбенты торф и мох *Sphagnum Dill.* является основным (катионным) красителем. Область поглощения МГ определена спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Evolution-201 при $\lambda = 612$ нм и $\lambda = 668$ нм.

Величину адсорбции рассчитываем исходя из оптической плотности растворов.

Количество МГ, поглощенного 1 г сухого сорбента мг/г, находим по разнице между содержанием МГ в растворе до (C_0 – исходная концентрация МГ в растворе, мг/л) и после адсорбции:

$$\text{Количество МГ} = (C_0 - C) \cdot V$$

С целью увеличения адсорбционной активности была проведена модификация исходных сорбентов путем размола и обработки 0,1N раствором щелочи. При сравнении адсорбции природных сорбентов мха (*Sphagnum Dill.*) и торфа из графика явно видно, что мох обладает адсорбционной способностью в два раза выше, чем торф при дисперсности частиц 0,14 мм. Наличие двух типов клеток: хлорофильных и гигалиновых, которые дополнительно снабжены усиливающими перетяжками, структура клетки поддерживается и после удаления воды. Поэтому высушенные растения сфагнума сохраняют клеточную структуру, а также абсорбирующую способность.

Таблица 1. Зависимость поглощения красителя от дисперсности сорбентов

Торф		Мох	
Исходный	Модифицированный	Исходный	Модифицированный
Дисперсность	С МГ (мг/л)	С МГ (мг/л)	С МГ (мг/л)
0,14	11	76	99
0,5	13	30	90
1	7	19	86
1,4	1	1	83

Список литературы

1. Ю.В. Неманова, В.Г. Стокозенко, Ю.В. Титова // *Химия растительного сырья*, 2012.– №2.– С.47–50.
2. Е.Ю. Егорова, Р.Ю. Митрофанов, А.А. Лебедева // *Ползуновский вестник*, 2007.– №3.– С.35–39.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СОДЕРЖАНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЗОЛАХ УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ЮЖНО-АФРИКАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

В.А. Желнорович, М.С. Полонский
 Научный руководитель – к.т.н., доцент О.И. Налесник

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

Введение. Структура мирового производства электроэнергии в двадцать первом веке изменяется с каждым днём. Тем не менее, наибольшую долю в нём занимают теплоэлектростанции. При сгорании угольного топлива в ТЭС образуются отходящие газы, уносящие вместе с собой мелкодисперсную минеральную золу (золу уноса). В технологически развитых странах (Франции, Германии) зола уноса целиком используется в индустрии стройматериалов, в остальных же странах, в том числе и в России, зола удаляется вместе со шлаком и накапливается на золоотвалах вблизи ТЭС.

Актуальность. Очевидно, что подобное расположение золоотвалов вызывает ряд экологических проблем: сокращение площадей пригодных для развития городской инфраструктуры и сельскохозяйственного использования; опасность загрязнения окружающей среды через вынос золы с водой; просачивание воды отстоя вглубь земли с последующим загрязнением водоносных слоёв; распыление зол ветрами в засушливых климатических зонах. Одним же из вариантов решения данной проблемы можно считать использование золы уноса в промышленности.

Цель исследования. Изучение гранулометрического состава и структуры зол уноса, а также содержания в ней ценных компонентов [1] с трёх теплоэлектростанций ЮАР: MATLA, KRIEL, MATIMBA.

Материалы и методы исследования.

1. Ситовой анализ образцов для определения гранулометрического состава согласно ГОСТ 2093-82 [2].

2. Извлечение магнитной части из каждой отдельной фракции при помощи неодимового постоянного магнита.

3. Прокаливание немагнитной и магнитной фракций для установления количества недогоревшего угля.

4. Установление насыпной плотности образцов.

5. Микроскопический анализ немагнитной и магнитной частей отдельных фракций и выделение плавающей микросферы.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Посредством ситового анализа было установлено распределение массы трёх образцов зол уноса по фракциям. Наибольшая массовая доля во всех трёх образцах золы ожидаемо пришлось на самую мелкодисперсную фракцию. Наиболее ярко выражено подобная тенденция наблюдалась в образце золы со станции MATLA (97,83 % массы).

Микроскопический анализ показал, что наименьшим количеством ценных для промышленности компонентов обладает зола с электростанции MATLA. Она более светлая, чем золы с двух других электростанций, что объясняется малым содержанием магнитной фракции и недожога в ней. К этой золе близок образец, взятый со станции MATIMBA, имеющий часть белых шариков-микросфер.

Магнетит, крайне неравномерно распределённый по фракциям, составил лишь 0,48% от массы образца золы со станции MATLA, 4,17% со станции KRIEL и 8,08% со станции MATIMBA соответственно. Недогоревший уголь, содержащийся в немагнитной части фракций, был представлен в среднем 1,78, 5,59 и 1,64% для трёх образцов соответственно. Подобные низкие значения оказались характерны и для магнитной фракции всех трёх образцов.

Содержание плавающей микросферы во

всех трёх образцах крайне ничтожно (менее 0,15% весовых).

Выводы. Ранее проведенные на кафедре ОХХТ исследования золы Северской тепловой электростанции показали высокое содержание и коммерческую целесообразность извлечения вышеуказанных ценных компонентов. Исходя из анализа полученных нами данных, можно

сделать вывод, что комплексная переработка Южно-Африканских зол уноса экономически невыгодна вследствие малого содержания ценных компонентов. В данном случае наиболее оптимальным представляется использование этих зол в качестве добавки к строительным материалам.

Список литературы

1. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шницелуз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176с.
2. ГОСТ 2093-82 «Топливо твёрдое. Ситовой метод определения гранулометрического состава». – Изд. офиц. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 27с.: ил. – Государственные стандарты.
3. В.Г. Пантелеев [и др.]; под ред. В.А. Мелентьева. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 285с.

ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ НА ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЮ БУРОГО УГЛЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Г.Ж. Карипова¹, А.Ж. Ауелбекова², Ж.Б. Сатпаева³, А.Е. Аринова¹, А.Б. Татеева
Научный руководитель – д.х.н, профессор С.Д. Фазылов

¹Институт органического синтеза и углехимии
Казахстан, г. Караганда

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

³Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
Казахстан, г. Караганда, satpaeva_zh@mail.ru

Авторами [1] рассмотрено специфическое поведение твердых топлив ряда унификации (от торфа до антрацитов) при воздействии электромагнитного микроволнового излучения. Показано, что эффективность воздействия излучения зависит от полярности молекул, слагающих скелет твердого топлива. В случае твердого горючего ископаемого угля – чем полярнее молекула, тем легче она поглощает излучение.

В данной работе приведены результаты исследования влияния микроволнового воздействия (МВВ) на свойства и выход получаемых восковых веществ в условиях модифицирующей обработки соляной кислотой образцов углей. В качестве объекта изучения был использован бурый уголь марки Б-3 Талдыкольского разреза (Казахстан) с техническими характеристиками %: A^d 18,32; W^a 16,8; V^{daf} 44; C^{daf} 64,57; S 0,65; Q^r_p , кДж/кг (ккал/моль) 17867 (4300).

При исследовании влияния мощности воздействия электромагнитного излучения и времени экспозиции на реакционную среду с угольным материалом крупность исходного

сырья была менее 0,2 мм, масса 5 г., продолжительность воздействия электромагнитного микроволнового излучения на бурый уголь в 0,2 н. растворе соляной кислоты составила 1 час с шагом в 1 мин.; мощность МВВ при воздействии варьировалась от 70 до 750 Вт. После деминерализации пробы подвергались экстракционной обработке по Грефе последовательно бензолом и смесью спирт-бензол (1:1). По убыли массы угля после экстракции определяли выход экстракта.

В результате сравнительного анализа полученных данных установлено, что использование МВВ при кислотной обработке угольного материала способствует увеличению выхода битуминозного продукта в среднем 1,5–2 раза, чем по традиционной технологии и использования метода деминерализации без применения МВВ. Наиболее благоприятными условиями проведения метода деминерализации в условиях МВВ является: мощность микроволнового облучения 150–350 Вт (2450 МГц), длительность 1 час, растворитель – этанол-бензол. В этих условиях наи-

Таблица 1. Сравнительный анализ выходов битуминозных восков в зависимости от условий обработки

Экстракты	Выход сырых битуминозных восков, г (% мас.)		
	без деминерализации углематериала	после деминерализации углематериала	в условиях МВВ (150 Вт)
Этанол-бензол (1 : 1)	0,12 (2,4%)	0,14 (2,8%)	0,23 (4,6%)
2-пропанол-бензол (1 : 1)	0,02 (0,4%)	0,08 (1,6%)	0,17 (3,4%)
Бензол	0,05 (1%)	0,03 (0,6%)	0,01 (0,2%)

лучшие выходы воскового экстрагента для бурого угля составил от 3,7% до 4,6%. Увеличение продолжительности и мощности микроволнового облучения (700 Вт) приводит к повышению парафиновых углеводородов (на 20–28%) и сни-

жению содержания кислородсодержащих углеводородов от 18 до 25%. Отмеченные изменения, возможно, связаны с развитием вторичных процессов деструкции и конденсации продуктов в органической массе угля.

Список литературы

1. Данилов О.С., Михеев В.А., Москаленко Т.В. Исследование влияния электромагнитного микроволнового излучения на твердые го-

рочие ископаемые // Изв. Самарского науч. центра РАН, 2011. – Т.13. – №1(15). – С.1264–1267.

УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Н.Л. Килин, К. Кимбаев, М.С. Минусенко, А.Д. Крошечкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nik-kilin@mail.ru*

В настоящее время самой губительной антропогенной деятельностью человека является образование больших объемов полимерных отходов (как синтетических, так и биоразлагаемых). Большинство из этих объектов могут быть переработаны и повторно использованы в различных областях промышленности. Поэтому в настоящее время вопрос поиска эффективных методов переработки отходов полимеров является по-прежнему актуальным.

Основными методами переработки изделий из полилактида (как и из ряда других полимеров) являются: рециклинг, компостирование, химическая и термическая переработка. Более экономически выгодным является утилизация отходов полилактида до товарных продуктов: молочная кислота, лактид, эфиры и олигомеры молочной кислоты. Особо интенсивно разрабатываются два направления – это гидролиз и его разновидности (сольволиз, алкоголиз, ацидолиз) и термическая деструкция (деполимеризация).

Деполимеризация является одним из способов переработки полилактида, в результате которого можно получать исходный мономер – лактид. Известно, что с высоким выходом моно-

мер образуется в присутствии различных каталитических систем, например, ZnO, SbO, SnO и др. Поэтому целью данной работы было оценить влияние катализаторов на выход и чистоту лактида при деполимеризации полилактида.

Процесс проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки с воздушным холодильником с дополнительным обогревом, предотвращающим преждевременную кристаллизацию, получаемого мономера.

Эффективность процесса оценивали, определяя выход лактида-сырца и чистого лактида. Чистоту мономера (после перекристаллизации этилацетатом) контролировали по температуре плавления, наличие примесей – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В данной исследовательской работе было изучено влияние 6 различных катализаторов на процесс деполимеризации взятых в количестве 1% от массы полимера.

Исследования показали (табл. 1), что при использовании таких катализаторов, как оксид алюминия и цинковая пыль, в результате деполимеризации получается рацемическая смесь D- и L-форм лактида, что подтверждается их

Таблица 1. Результаты процесса термической деполимеризации полилактида

Катализатор	Выход лактида, % мас.	T _{пл} , °C	Содержание продуктов деполимеризации, S _{шка} , %			
			Молочная кислота	м-лактид	D,L-лактид	Олигомер молочной кислоты
ZnO	43,8	82–83	6,4	9,9	69,6	14,1
C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Sn	36,8	92–93	1,7	3,7	78,4	16,2
Sb ₂ O ₃	30,1	85–86	0	7,6	66	26,4
Al ₂ O ₃	2,3	117–118	0,4	6,6	44,7	48,3
SnO	35,4	87–88	0,5	7,4	79,4	12,7
Zn	10,7	119–120	1,1	9	69	20,9

температурой плавления 117–118 и 119–120 °C соответственно (по литературным данным температура плавления D,L-лактида составляет 125 °C).

Выход лактида-сырца и перекристаллизованного лактида больше при использовании катализаторов оксида цинка, октоата олова и оксида олова, однако, в результате деполимеризации с использованием оксида олова образуется большее количество примесей.

Самые низкие выходы продукта оказались

при использовании в качестве катализатора оксида алюминия.

Следовательно, катализаторы оксид цинка и октоат олова наиболее пригодны для проведения процесса деполимеризации полилактида. Однако лучшим является катализатор ZnO, так как при его использовании выход продукта выше, чем при использовании октоата олова, и он намного дешевле, что экономически является более выгодным.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

И.В. Мартемьянова, Е.В. Плотников, Е.С. Сыромотина
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

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

Потребление некачественной воды загрязнённой микробиологическими примесями (бактерии, вирусы, паразиты, простейшие и т.д.) может представлять серьёзную опасность для жизни и здоровья человека. Существуют различные способы очистки воды от микробиологических загрязнений: мембранный метод, реагентный способ, ультрафиолетовая стерилизация, кипячение, использование фильтровальных материалов [1]. В рамках данной работы подробнее будет рассмотрено использование наноструктурного фильтровального материала на основе стекловолокна при извлечении из модельных растворов микробиологических загрязнений [2].

Объектом исследования является фильтровальный материал из стекловолокна, с иммобилизованными на его поверхности наночасти-

цами оксигидроксида алюминия. Исследования проводились на образцах волокнистого фильтровального материала в виде листа белого цвета (толщина 2,5 мм и диаметр 47 мм, рабочая площадь 11,93 см²), которые помещались в оправку для фильтров фирмы Merk Millipore (США). Через фильтровальные материалы, помещённые в оправку, пропускали следующие растворы: 1. Водопроводная вода, обсеменённая культурой *Escherichia Coli* (кишечная палочка). 2. Водопроводная вода, обсеменённая культурой *Staphylococcus aureus* – стафилококковый бактериофаг (модель вируса). Растворы готовили на водопроводной воде отстоянной в течении одних суток. Модельные растворы пропускались с помощью давления создаваемого баллоном со сжатым азотом.

Эффективность извлечения культуры

Таблица 1. Фильтрация модельного раствора содержащего культуру *Escherichia Coli*

Пропущенный объем, дм ³	Начальная концентрация микроорганизмов в растворе, КОЕ/см ³	Концентрация микроорганизмов в растворе после фильтрации, КОЕ/см ³
1	4,1 • 10 ⁶	0
2		0
3		0

Escherichia Coli из модельного раствора представлена в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что исследуемый фильтровальный материал на основе стекловолокна полностью очистил модельный раствор от культуры *Escherichia Coli*.

Исследования эффективности фильтрации из модельного раствора бактериофага *Staphylococcus aureus* приведено в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что в первых двух пробах фильтрата всё стерильно. В третьей пробе (0,75 дм³ пропущенного раствора) бактериофаг

Таблица 2. Определение степени извлечения культуры *Staphylococcus aureus* из модельного раствора в процессе динамической фильтрации

Пропущенный объем, дм ³	Начальная концентрация микроорганизмов в растворе, БОЕ/см ³	Концентрация микроорганизмов в растворе после фильтрации, БОЕ/см ³
0,25	2,3 • 10 ⁴	0
0,5		0
0,75		80
1		1,4 • 10 ²
1,25		7,1 • 10 ²
1,5		8,8 • 10 ³

Staphylococcus aureus наблюдается в небольших количествах и в следующих пробах идет увеличение его содержания в фильтрате.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-5939.2016.8

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., Ретин В.Е.,

Пугачев В.Г. Сорбент и способ его получения // Описание изобретения к патенту.– Томск, 2004.– С.1.

БРИКЕТИРОВАНИЕ УГОЛЬНО-ШЛАМОВОЙ СМЕСИ С ДРЕВЕСНОЙ ОПИЛКОЙ

А.Б. Мукашев¹, М.С. Остапенко², Ж.Б. Сатпаева¹, А.Е. Аринова¹, Г.Ж. Карипова¹, А.Ж. Исаева¹
 Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Д. Фазылов

¹Институт органического синтеза и углекислотной РК
 100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, arinova-anar@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В данной работе нами описаны результаты изучения оптимальных условий получения угольно-топливных брикетов на основе отсевов бурых углей Шубаркульского месторождения (Центральный Казахстан) в композиции со шламом и древесной опилкой. Использование шлама и древесных опилок позволит существенно снизить себестоимость брикетов при сохранении их эксплуатационных качеств.

Процесс брикетирования включал в себя подготовку компонентов, составление композиций, разогрев смеси (при необходимости),

прессование, сушка и охлаждение. Процесс брикетирования осуществляли на установке, включающей просевную машину, шаровую мельницу, смеситель-диспергатор, пресс брикетов и сушильный шкаф. Эксперименты проводились с угольной мелочью месторождения Екибастуз со следующими техническими характеристиками: зольность (A^d) 22–25 %, влага общая (W^a) 6,8–7,3 %, выход летучих веществ (V^{daf}) 24–26 %, массовая доля серы (S^d) 0,4–0,7 %, низшая теплота сгорания (Q_{r}^l) 4300–4500 ккал/моль. Дисперсность угольной мелочи для опытов состав-

ляла $d=0-5$ мм и угольный шлам ЦОФ-7 (марки КЖ, К, К-12): зольность (A^d) 34,5%; влага общая (W^a) 14,1–18,2%; выход летучих веществ (V^{daf}) 25,6%; массовая доля серы (S^d) 0,63%; низшая теплота сгорания (Q_i^f) 4450 ккал/кг. Во всех опытах использовалось соотношение уголь:шлам (угольная шихта) в композиции 8 : 2, а древесные (сосновые) опилки: 2; 3; 5; 7 и 10%. Расходы связующего – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ-Н), варьировались в диапазоне от 1 до 12%, влажность композиционной смеси-шихты составила 16–18%. Полученная смесь закладывалась в матрицу (диаметр 25 мм) и прессовалась на прессах ППР-20, П-10 и П-250 с выдержкой брикетов под давлением 10 с. Значение прочности брикетов сходились в пределах 3–5%. Для каждой серии испытаний изготавливалось по 7 брикетов в соответствии с ГОСТ 21289-75.

В результате исследований установлено, что прочность композиционных составов, состоящих из зерен угля крупностью 2,5–3,0 мм, примерно в 2,5 раза ниже прочности брикетов, полученных из угля крупностью 0–1,25 мм при одинаковых параметрах брикетирования. С целью изучения изменения прочности брикета-сырца от содержания древесных опилок проводилось брикетирование полученных шихтовых смесей с опилками в матрицах с диаметром 25 мм при давлении 50 ± 2 МПа. Расходы связующих варьировались в диапазоне от 1 до 10% от массы угольно-шламовой шихты. На рисунке показана графическая зависимость прочности

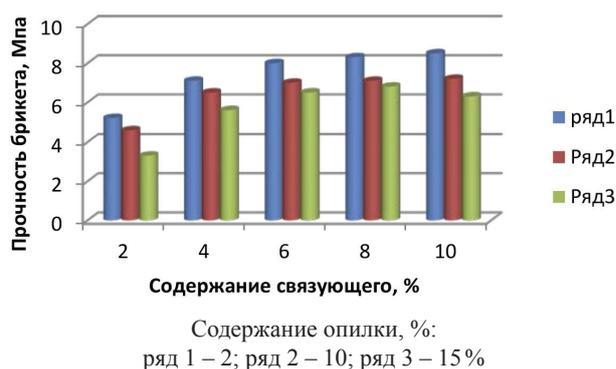


Рис. 1. Зависимость прочности готового брикета от содержания связующего (жидкое стекло) и древесной опилки в угольно-шламовой шихте

брикетов от доли связующего в составе угольно-шламовой шихты с различным содержанием опилок.

Полученные брикеты-сырцы после прессования отправлялись в сушильный шкаф при температуре 105 °С на 1 час. Условия испытаний и физико-механические показатели брикетов представлены на графике-диаграмме. Из представленных данных диаграммы следует, что механическая прочность брикетов на сжатие достигает требуемой ГОСТом величины (7,8 МПа) при содержании в смеси опилок, равном 2 мас. % и содержании связующего 6%. Брикет, полученный с содержанием древесных опилок выше 10 % масс., имеет механическую прочность на сжатие не более 7,4 МПа (по ГОСТ – минимум 7,8 МПа) при 10% содержании связующего, т.е. указанные сочетания составов и давления брикетирования является неприемлемым.

ГУМИНОВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ САПРОПЕЛЯ

Д.С. Платонова

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

Тяжелые металлы являются одними из наиболее распространенных и опасных загрязнений окружающей среды, в связи с этим разрабатываются все новые сорбционные материалы, способные эффективно извлекать их из сточных вод промышленных предприятий. Известно, что хорошими сорбционными возможностями обладают полифункциональные высокомолекулярные

соединения - гуминовые кислоты (ГК), благодаря наличию в их структуре карбоксильных, гидроксильных, аминных, карбонильных групп. Ранее нами показано [1], что гуминовые кислоты, выделенные из сапропеля, способны извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов как в катионной так и в анионной формах. В настоящее время активно проводятся исследова-

ния получения сорбционных материалов путем закрепления гуминовых кислот на минеральной подложке [2]. В нашей работе синтез гуминового сорбента производился с выделением, как гуминовых кислот, так и минеральной подложки из сапропеля, т.е. при комплексном использовании возобновляемого органоминерального сырья. Гуминовые кислоты предварительно выделяли из сапропеля, а оставшуюся часть сапропеля обжигали на воздухе при температуре 300–350 °С с получением матрицы для дальнейшего модифицирования. В качестве промежуточного вещества, обеспечивающего иммобилизацию гуминовых кислот на минеральной подложке, использовался полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) [3].

Полученный органоминеральный сорбент сочетает в себе свойства минеральных сорбентов (механическая прочность, ненабухаемость) и ионообменных смол, при этом не требуется проведения дорогостоящего органического синтеза.

В работе определены оптимальные условия извлечения гуминовых кислот и современными физическими и физико-химическими методами исследованы их элементный, фазовый и функциональный состав. Были проведены термохимическое, ИК-спектрометрическое исследование полученного модифицированного сорбента, установлены его сорбционные характеристики.

Термическим анализом изучены превращения гуминового сорбента из сапропеля на воздухе в интервале температур 20–1000 °С. В области низкой температуры (до 150 °С) наблюдается эндотермический эффект, вызванный удалением адсорбционной воды, а при 380–520 °С такой эффект вызван разрушением различных структур.

При температуре 150–380 и 520–1000 °С наблюдаются экзотермические эффекты, вызванные разрушением наиболее стабильных фрагментов органического вещества. Суммарные потери массы составляют 43 %.

По ИК-спектру сорбента можно судить о химической природе его поверхности. В ИК-спектре после модификации минеральной части сапропеля ПГМГ наблюдается уменьшение интенсивности и уширение пика, для которого характерна интенсивная полоса поглощения в области 3200–3600 см⁻¹, обусловленного присутствием –ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями. Также в этой области проявляются валентные колебания группы N–H. При последующей модификации гуминовыми кислотами наблюдаются увеличение интенсивности в области 1871–2372 см⁻¹ характерной для валентных колебаний связи C=O в составе преимущественно карбоксильной группы.

Изучено равновесие сорбции ионов меди и хрома на полученном гуминовом сорбенте в статических условиях. Величины статической емкости при pH 4 составили 58,0±0,6 и 45,8±4,4 мг/г соответственно. Продолжительность набора емкости гуминового сорбента – 6 и 4 часа соответственно. Равновесия сорбции ионов Cu²⁺ и Cr₂O₇²⁻ описываются изотермами Фрейндлиха и подчиняются уравнениям $a=41,7 \cdot C^{0,39}$ для ионов меди и $a=65,6 \cdot C^{0,77}$ для ионов хрома.

Таким образом, полученный гуминовый сорбент способен извлекать ионы тяжелых металлов, как в катионной, так и в анионной формах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ договор № 16-45-550511/16 от 11 апреля 2016 г.

Список литературы

1. Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С., Диденко Т.А. // *Бутлеровские сообщения*, 2013. – Т.34. – №6. – С.65–69.
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. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. // *Известия Томского политехнического ун-та: Химия*, 2013. – Т.322. – №3. – С.18–21.

ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДА ГРАНОЗАН

А.К. Посвященная

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, soch94@mail.ru

Гранозан (синонимы – церазан, НИУИФ-2) – ртутьсодержащий инсектофунгицид 1 класса опасности, представляющий собой смесь этилмеркурхлорида (действующее вещество, ПДК в воде 10^{-4} мг/л [1]), родамина С (краситель) и талька (наполнитель). Из-за высокой токсичности для живых организмов и окружающей среды на территории России производство и применение гранозана запрещено с 1981 года. Несмотря на это недобросовестные фермеры по-прежнему используют данный препарат еще советского производства, либо закупают контрафактный товар у иностранных производителей (как правило, в Китае). После использования, оставшиеся препараты хранятся на складах, не приспособленных для их хранения, или несанкционированных свалках.

В средствах массовой информации периодически встречаются публикации об обнаружении свалок запрещенных к использованию ядохимикатов. Так, например, по данным Министерства сельского хозяйства под Липецком на 206 м² обнаружены емкости с сельскохозяйственными ядами 1 и 2 класса опасности, включая гранозан [2]. В Омской области в судебном порядке обязали ЗАО «П», хранившее на своих складах 1080 кг гранозана, организовать в кратчайшие сроки утилизацию препарата [3]. В 2011 году около 13,6 тонн бесхозных ядохимикатов 1, 2 и 3 классов опасности были обнаружены на территории Томской области [4], где также были установлены факты незаконного хранения гранозана.

Обезвреживание пестицидов возможно с помощью следующих методов: термическая инактивация, химическое обезвреживание, биологическое разложение. Одним из перспективных методов является не прямое электрохими-

ческое окисление в сернокислотных растворах с концентрацией 20–40% (мас.) при плотности тока до 1 А/см².

При пропускании постоянного электрического тока через электрохимическую ячейку на аноде и в объеме электролита образуется окислительная система, состоящая из H_2O_2 , O_2 , O_3 , H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$, OH^- , HSO_5^- , $\bullet O$ [5]. Эти компоненты имеют высокий окислительный потенциал и незамедлительно вступают во взаимодействие с органическими компонентами пестицида.

В результате этого одновременно протекают следующие процессы: электрохимический и химический синтез компонентов окислительной системы, жидкофазное и анодное окисление действующего вещества и красителя (рисунок 1).

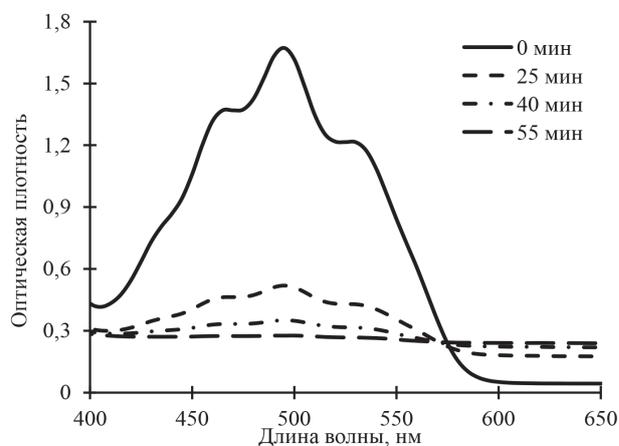


Рис. 1. Спектры поглощения сернокислотных растворов гранозана в процессе окисления

А также катодное восстановление ртути, образующейся в результате деструкции действующего вещества (этилмеркурхлорида).

Список литературы

1. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03.
2. Полномочия Минсельхоза России в области защиты растений расширились [Электронный ресурс] / ООО «НПФ Скарабей». – Режим доступа: <http://www.fumigaciya.ru/news/695/>, свободный (дата обращения 15.03.2017).
3. Решение от 27.05.2010г. дело №2–170 о признании действий незаконными в области безопасного обращения с пестицидами

- и агрохимикатами [Электронный ресурс] / Одесский районный суд Омской области.– Режим доступа: http://odesskcourt.oms.sudrf.ru/modules.php?name=docum_sud&id=582/, свободный (дата обращения 15.03.2017).
4. По требованию прокуратуры в Томской области утилизируют более 13 тонн запрещенных пестицидов и агрохимикатов [Электронный ресурс] / Томский обзор.– Режим доступа: <http://obzor.westsib.ru/news/343904/>, свободный (дата обращения 15.03.2017).
5. Волгина Т.Н., Кукурина О.С., Мокринская Е.В. // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8.– С.565–569.

СТЕПЕНЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ В РАЙОНЕ ВЫПУСКА СТОЧНЫХ ВОД В ЗИМНИЙ ПЕРИОД

Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, В.В. Сучков, А.К. Сергеев
Научный руководитель – д.м.н. О.В. Сазонова

Самарский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ
443099, Россия, г. Самара, ул. Чапаевская 89, info@samsmu.ru

В зимний период основными источниками загрязнения воды водоемов является сброс хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод, что позволяет оценивать их влияние на состав поверхностных вод.

Целью работы являлась оценка влияния сброса хозяйственно-бытовых сточных вод на химический состав крупных (р. Волга) и малых (р. Кривуша) рек в зимний период вблизи крупных промышленных городов Самарской области (г. Самара и г. Новокуйбышевск).

Пробы воды отбирали в январе 2017 г. в местах выпуска с очистных сооружений г. Самара и г. Новокуйбышевск, а также в точках выше и ниже места сброса. Отбор проб, консервацию, хранение и транспортировку осуществляли в соответствии с ГОСТ 31861-2012 [1]. В пробах определяли рН, мутность, взвешенные вещества, химическое потребление кислорода (ХПК), растворенный кислород, нефтепродукты, фенолы, азот аммония, нитраты, нитриты, медь, цинк, свинец, кадмий, мышьяк в соответствии с действующими методиками. Для оценки степени загрязнения поверхностных вод результаты анализа сравнивали с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного значения [3], питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения [2].

Значение рН проб поверхностных вод в среднем составляло 7,9, что соответствует гигиеническим нормативам (6,5–8,5). Кислородный режим в наблюдаемый период оценивался как удовлетворительный (в среднем 10,5 мг О₂/дм³

вблизи Новокуйбышевска и 11,5 мг О₂/дм³ вблизи Самары). Мутность воды в месте выпуска очищенных сточных вод в 3–4 раза больше по сравнению с состоянием вод до места выпуска. С этим показателем коррелировало содержание взвешенных веществ, которое и в р. Волга, и в р. Кривуша не соответствовало требованиям СанПиН 2.1.5.980-00. Их содержание в месте выпуска превышало содержание выше по течению более чем на 0,75 мг/дм³.

Важным критерием является содержание трудноокисляемых органических веществ по ХПК. Величина ХПК в месте выпуска не отличалась достоверно от значений в поверхностных водах выше по течению. Однако во всех контрольных точках ХПК превышало 15 мг О₂/дм³, что делает непригодной воду для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения (очень грязные). ХПК в пробах воды р. Волга превышало 30 мг О₂/дм³ (35,2–46,4 мг О₂/дм³), что не соответствует требованию к составу водных объектов для рекреационного водопользования.

Содержание нефтепродуктов в точке ниже по течению, месте выпуска и точке выше по течению в р. Волга составляло 1,59, 1,61 и 1,30 ПДК соответственно, в р. Кривуша – 1,76, 3,82 и 3,83 ПДК соответственно, что свидетельствует о высоком загрязнении и сбросе недостаточно очищенных вод.

Содержание мышьяка, кадмия, свинца, нитратов, поверхностно-активных веществ соответствовало гигиеническим нормативам. Содержание аммиака, нитритов, меди, цинка, никеля,

фенолов соответствовало требованиям к водам хозяйственно-питьевого и культурно бытового водопользования, но не отвечало нормативам для вод рыбохозяйственного значения. Содержание никеля в месте выпуска сточных вод в г.о. Новокуйбышевск было на уровне ПДК. В Самаре содержание фенолов в месте выпуска сточных вод превышало значения ниже и выше по течению и составило 0,92 ПДК [2].

Список литературы

1. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Режим доступа: <http://rdocs3.cntd.ru/document/gost-31861-2012>.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_43149/.
3. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 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». – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_98704/.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА (ПНГ) В РАМКАХ «ЗЕЛеной ЭКОНОМИКИ» В ШЕЛЬФЕ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ

К.В. Скирдин

Научный руководитель – ассистент М.С. Егорова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kvs21@tpu.ru

Ежегодно в России, согласно официальным данным добывается порядка 65 млрд. м³ ПНГ (данные 2013 года). При этом ежегодный прирост объемов добычи ПНГ, за последние 5 лет, составляет 5–15% за каждый год. Так, в 2015 году было добыто почти 80 млрд. м³ ПНГ. От 30 до 40 млрд. м³ ПНГ списывается на технологические потери в процессе добычи, 30% сжигается на факелах (18 млрд. м³), и лишь 12 млрд. м³ перерабатывается должным образом. Россия занимает первое место в мире по объемам сжигания ПНГ, ближайшего «конкурента»-Нигерию на 22,8 млрд. м³ в год. Согласно данным спутниковых снимков Всемирного банка Государственно-частного партнерства, представленные официальные данные многократно занижены. Так, согласно данным доклада годовой объем сжигания ПНГ в России варьируется от 55 до 60 млрд. м³, что составляет до 92% от официально

Таким образом, эффективность очистки сточных вод на городских очистных сооружениях Новокуйбышевска и Самары недостаточна, что является серьезной экологической проблемой, затрудняет использование поверхностных вод в различных видах хозяйственной деятельности, сокращает возможность развития рекреационных территорий.

добываемых объемов ПНГ [1].

Основной проблемой рационального использования ПНГ является то, что большинство обогащенных нефтяным газом месторождений нефти имеют малые объемы нефтяного газа (до 2 млрд. м³) и расположены на большом удалении. Для организации переработки ПНГ необходима транспортировка на специализированные газоперерабатывающие станции, осуществление которой затруднено удаленностью и большой рассредоточенностью месторождений по территории. Согласно данным [2] транспортировка ПНГ на газоперерабатывающие станции рентабельна при годовом объеме добычи нефтяного газа более 2 млрд. м³.

В ближайшие 10–15 лет в качестве основной сырьевой базы страны будут выступать месторождения дислоцированные на Крайнем Севере, где локализовано огромное богатое по-

путным нефтяным газом плато площадью более 650 тыс. км². Более перспективными станут месторождения Арктики (занимающей 6% территории земли), на которой расположены порядка 22% природных богатств земли.

Объемы неразведанных месторождений Арктики оцениваются в 100 млрд. баррелей нефти, 50 млрд. баррелей природного газа. Нефтяной эквивалент одного только Западно-Сибирского бассейна составляет 132,57 млрд. баррелей. В Арктическом регионе преимущественно дислоцированы крупные месторождения нефти, которые в свою очередь обогащены огромными запасами ПНГ. В связи, с чем проблема рационального использования ПНГ в шельфе Арктических морей является актуальной задачей. Представленные в Шельфе Арктических морей большие по объемам, обогащенные ПНГ месторождения, позволят добывать и транспортировать много более 2 млрд. м³ нефтяного газа в год. Однако для обеспечения транспортировки нефтяного газа необходимо создание инфраструктуры трубопроводной сети и газоперерабатывающих заводов. Вместе с тем экстремальные

природные условия и большая удаленность месторождений делает создание необходимой инфраструктуры нерентабельной.

В целях решения проблематики рационального использования попутного нефтяного газа необходимо создание локальной инфраструктуры хранения и переработки ПНГ на месторождениях с целью выработки электроэнергии и тепла для обеспечения работы прииска. Создание предложенной инфраструктуры много менее затратно, чем создание сети магистральных трубопроводов в условиях Крайнего Севера и позволит существенно сэкономить на доставке необходимого топлива и электроэнергии на прииски.

Существующий нереализованный потенциал переработки ПНГ, в среднесрочной перспективе, с развитием Арктики и Шельфа Арктических морей приобретет еще большее значение. Рациональное использование ПНГ в рамках реализуемого нового вектора экономического развития – «Зеленой» экономики, в ближайшие 10–15 лет, станет еще более перспективным.

Список литературы

1. Скирдин К.В. *Переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) как фактор, влияющий на благополучие человека // Вестник Науки и Творчества, 2016. – №7(7). – С. 287-289.*
2. Кирюшин П.А. *Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!» / Книжков А.Ю., Кочи К.В., Т.А. Пузанова, Уваров С.А. // Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России. – М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2013. – С.88.*

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Cd(II) и Pb(II) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С УНИТИОЛОМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

А.А. Степанов, С.Л. Дидух

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидух

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

К одним из самых токсичных тяжелых металлов относятся кадмий и свинец, которые отнесены ко 2-му классу опасности – «высокоопасные вещества». Как и многие другие тяжелые металлы, они имеют отчетливую тенденцию к накоплению в организме – период их полувыведения составляет 10–35 лет. Их нахождение в окружающей среде, питьевой воде или продуктах питания может привести к токсичному воздействию на почки [1], к раку поджелудоч-

ной железы [2] или усиленному росту опухоли [3]. Содержание кадмия и свинца в природных, пищевых и биологических объектах может варьироваться от десятитысячных до сотых долей процента. Для определения сверхнизких концентраций элементов очень часто прямые методы анализа комбинируют с предварительным сорбционным концентрированием. Кроме того, это позволяет устранить мешающие влияния матрицы исследуемого объекта. Поэтому, раз-

работка методик сорбционно-атомно-абсорбционного определения сверхнизких концентраций кадмия и свинца является актуальной задачей.

В качестве основы модифицированного сорбента использовали кремнезем Силихром С-120, который модифицировали полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) по методике [4]. Сорбцию Cd(II) и Pb(II) изучали в статическом режиме в виде комплекса с унитиолом концентрации 5,22 мг/мл, который был приготовлен из коммерческого раствора ОАО «Мосхимфармпрепараты им. Н.А. Семашко» растворением в дистиллированной воде. Содержание кадмия и свинца в растворах до и после контакта с сорбентом определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Shimadzu» серии AA-7000 (Корпорация «SHIMADZU», Япония) в пламенном варианте при длинах волн 228,8 и 217,0 нм для кадмия и свинца соответственно.

Сорбент SiO₂-ПГМГ количественно извлекает Cd(II) и Pb(II) в виде комплекса с унитиолом в диапазоне pH 7,0–7,5 со степенью извлечения кадмия 99%, свинца – 97% (рисунок 1). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин для обоих элементов.

Изменение объема раствора, из которого

Список литературы

1. Hu H., McCally M. Human health and heavy metals exposure. In *Life Support: The Environment and Human Health* // Cumberland, 2002. – Vol. 7. – P.65–82.
2. Schwartz G.G., Reis I.M. Is cadmium a cause of human pancreatic cancer? // *Canc. Epidemiol. Biomar Kers Prev.*, 2000. – Vol.9(2). – P.139–145.
3. Waalkes, M.P., Rehm S., Cherian M.G. Repeated cadmium exposure enhances the malignant progression of ensuing tumors in rats // *Toxicol. Sci.*, 2000. – Vol.54(1). – P.110–120.
4. Лосев В.Н., Мухина А.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. // *Журн. аналит. химии*, 2015. – Т.70. – №6. – 594с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАОЛИНА ПОЛЕТАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШАМОТА

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 настоящее время в России и в мире, в связи с интенсификацией процессов в металлургии и химической промышленности, стоит вопрос повышения качества огнеупорных материалов, в том числе и рядовых алюмосиликатных. Использование для производства рядовых алюмо-

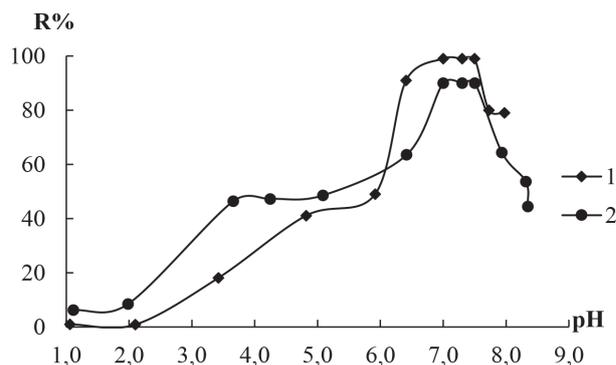


Рис. 1. Степень извлечения Cd(II) (1) и Pb(II) (2) в виде комплекса с унитиолом на SiO₂-ПГМГ от pH

происходит сорбция Cd(II) и Pb(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ, от 5 до 25 мл, не влияет на степень извлечения и время установления сорбционного равновесия. Сорбированные элементы количественно десорбируют 5 мл 0,2 М HNO₃.

При концентрировании ионов металлов из раствора объемом 25 мл с последующей десорбцией 5 мл растворов кислот коэффициент концентрирования равен 5. Таким образом, сорбент SiO₂-ПГМГ можно применять для концентрирования Cd(II) и Pb(II) в виде комплекса с унитиолом с последующим атомно-абсорбционным определением их в природных водах.

силикатных огнеупоров каолинов вместо огнеупорных глин позволяет решать эту проблему, но требует модернизации технологий производства плотного заполнителя – шамота [1, 2]. Настоящая работа посвящена вопросу исследования возможности использования каолина Полетаев-

Таблица 1. Химический состав исследуемых материалов

Оксиды	Содержание, мас. %		
	Каолин Полетаевского исходный	Каолин Полетаевский обогащённый	Отработанный катализатор
Al ₂ O ₃	22,8	34,7	48,2
SiO ₂	68,0	49,0	38,8
Fe ₂ O ₃	1,15	1,78	1,3
TiO ₂	0,3	0,60	0,84
CaO	0,15	0,2	1,4
MgO	0,42	0,45	3,9
R ₂ O	2,54	3,1	–
Δm _{прк}	6,34	10,6	5,5

Таблица 2. Исследованный состав образцов по содержанию Al₂O₃

Образец	Состав	Содержание, % мас.		
		Муллит	Кварц	Кристобалит
1–20	Каолин (обогащенный) с фракцией <0,063	87,9	12,1	–
21–120	Каолин/отработанный катализатор	87,9	11,6	0,57

Таблица 3. Свойства обожженных образцов

		Свойства после термообработки при, °С			
		1300	1400	1500	1600
Каолин фракции <0,063 мм	плотность кажущаяся, г/см ³	2,55	2,54	2,54	2,34
	линейная усадка, %	8,78	8,65	8,37	6,46
	прочность, МПа	44,3	51,3	35,8	23
Каолин/катализатор=90/10	плотность кажущаяся, г/см ³	2,37	2,46	2,43	2,38
	линейная усадка, %	10,0	9,10	9,63	8,32
	прочность, МПа	50	60	37	33
Каолин/катализатор=80/20	плотность кажущаяся, г/см ³	2,32	2,26	2,37	2,27
	линейная усадка, %	10,4	9,74	9,75	9,75
	прочность, МПа	55,5	39,3	30	29
Каолин/катализатор=70/30	плотность кажущаяся, г/см ³	2,11	2,28	2,20	2,23
	линейная усадка, %	11,1	10,3	10,5	10,8
	прочность, МПа	35,4	27	21	24,5
Каолин/катализатор=60/40	плотность кажущаяся, г/см ³	2,05	1,99	2,01	2,17
	линейная усадка, %	11,1	11,0	11,3	11,4
	прочность, МПа	40,4	37	34	21

ского месторождения для производства алюмосиликатных заполнителей различных марок.

Сырьём для исследования были выбраны каолин Полетаевского месторождения в разных фракциях. В качестве высокоглинозёмистого компонента использованы очищенные от активной фазы отработанные катализаторы производства ООО «Демидовские Заводы» г. Екатеринбург.

Экспериментальные исследования показали, что оптимальная температура спекания ша-

мота разных марок (по содержанию Al₂O₃) составляет 1500 °С.

Показана возможность вовлечения каолина Полетаевского месторождения, а так же отработанных катализаторов на основе технического глинозёма в производство алюмосиликатного огнеупорного заполнителя, что позволит экономить природные ресурсы и повысить энерго- и ресурсоэффективность огнеупорной и керамической промышленности.

Список литературы

1. Кащеев И.Д. Химическая технология огнеупоров / И.Д. Кащеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752с.
2. Технология огнеупоров / К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Металлургия, 1978. – 376с.

ГРАНУЛЯЦИЯ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА С МИНЕРАЛЬНЫМ ВЯЖУЩИМ ВЕЩЕСТВОМ

Л.С. Сумарокова, Ф.Л. Капустин, В.М. Уфимцев
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ф.Л. Капустин

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

Производство основной продукции, как правило, сопровождается образованием значительного количества техногенных отходов. Например, за 2014 год было образовано 22 миллиона тонн золошлаков, из них утилизировано порядка 3,7 миллиона тонн, что составляет лишь 16%, причем ситуация с крайне низким уровнем утилизации многие годы остается неизменной [6]. На сегодняшний день к утилизации для различных целей подлежит не более 20% техногенных отходов.

Твердые отходы по химическому составу подразделяются на металлические и неметаллические (в основном представленные кремнеземом, глиноземом, кальцитом, доломитом и содержанием железа не более 15%) [5]. Данные отходы относятся к наименее утилизируемым и, как правило, складываются в отвалах или шламохранилищах, оказывая пагубное влияние на окружающую среду. Их образование в промышленном производстве является также и показателем нерационального использования природных ресурсов, когда запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому утилизация техногенных отходов является актуальной экологической и экономическим задачей [2].

Использование техногенных продуктов в производстве строительных материалов способствует решению следующих основных задач: экономии энергетических и сырьевых ресурсов и улучшение экологической обстановки в регионах. Существуют следующие способы утилизации твердых отходов: сортировка и переработка, окускование, огневой способ, плазмохимическая технология, технология высокотемпературного пиролиза, захоронение (полигоны; изоляторы, подземные хранилища; заполнение карьеров).

Грануляция, один из способов утилизации дисперсных отходов и последующее их складирование, позволяет избежать пылевыделения, уменьшить или исключить выделение стоков [1]. Грануляция – процесс вращательного движения смеси, при котором из порошкообразных материалов при увлажнении образуются гранулы. Потребительские свойства гранулированного материала в сравнении с порошком выше, так как окускованный продукт удобнее в обращении, а его отбор с места складирования менее проблематичен. С другой стороны, качественные характеристики гранулированного продукта по отношению к дисперсному аналогу, особенно из гидроотвала, значительно выше за счет улучшения однородности фазового состава [1]. Таким образом, грануляция создает лучшие условия для утилизации отходов.

Востребованность в искусственных заполнителях для бетонов в строительном комплексе России увеличивается. В мировой практике накоплен опыт получения пористых заполнителей путем переработки крупнотоннажных техногенных отходов, прежде всего образующихся в металлургии и теплоэнергетики [3]. В процессе сжигания угля для производства тепло- и электроэнергии на ТЭС образуется значительное количество золошлаков, которые хранятся в намывных золоотвалах.

Золы и шлаки – ценное сырье, которое может быть эффективным заменителем природных материалов, экономически выгодным для производства искусственных заполнителей, так как доля заполнителей в составе бетона составляет по объему 70–85%. Среди искусственных высокопрочных заполнителей, со свойствами близкими к природным, можно выделить керам-

дор и безобжиговый зольный гравий, основным сырьевым компонентом которого является зола-унос и золошлаковая смесь от сжигания каменных и бурых углей на ТЭС.

Безобжиговый зольный гравий (БЗГ) – искусственный пористый заполнитель, получаемый в виде гранул из предварительно увлажненной смеси золы и портландцемента с последующим твердением. Нами исследованы

состав, свойства и возможность использования золуноса Рефтинской ГРЭС и ТЭЦ-5 ОАО «СИБЭКО» для получения БЗГ. Полученный БЗГ по физикомеханическим свойствам удовлетворяет требованиям ГОСТ 32496-2013 и может применяться в качестве крупного заполнителя в составе конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных бетонов.

Список литературы

1. Коваль Т.В. Дисс. ... канд. техн. наук. Иркутск: Иркутский государственный технический институт, 2011. – 173с.
2. Мананков А.В. // Вестник Томского государственного университета, 2013. – №368. – С.108–114.
3. Туркина И.А. // Технологии бетонов, 2009. – №1. – С.16–17.
4. Уфимцев В.М. // Технологии бетонов, 2008. – №12. – С.44–46.
5. Фоменко А.И. // Инженерная экология, 2001. – №6. – С.46–54.
5. Фридрих Б. // Важные новости, 2016. – №1. – С.285–286.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Е.В. Сухорослова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

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

Удаление фенола и его нитропроизводных из промышленных сточных вод – важная экологическая задача, так как данные соединения чрезвычайно токсичны. Сточные воды частично очищают, но остаточная концентрация нитропроизводных фенолов после извлечения обычно составляет 100–500 мг/л [1], поэтому необходимо проводить их дальнейшую доочистку. Для этой цели был использован деструктивный метод – окисление в электрохимически активированной среде. Окисление проводится на лабораторной установке, основным реактором которой является электрохимическая ячейка [2].

Был проведен и исследован процесс окислительной деструкции п-нитрофенола. Модельное вещество (с концентрацией 0,5 г/л) было растворено в 100 мл водного раствора серной кислоты 40 % масс. и перенесено в реактор. Напряжение подается на электроды посредством регулируемого источника постоянного тока. Через определенные промежутки времени были взяты образцы для анализа. Идентификация проме-

жуточных и конечных продуктов проводилась с помощью УФ-спектрометрии. Измерение пропускания (оптической плотности) исследуемого модельного вещества проводилось на приборе Evolution 60S [1].

В результате были получены следующие данные: 210 нм – область поглощения кислородсодержащих соединений; 270 нм – фенольные производные; 350 нм – нитрофенол. Согласно [2] п-нитрофенол окисляется через промежуточные продукты, такие как кислоты, спирты и альдегиды, вплоть до простых соединений. В результате, в течение четырех часов деструктивного окисления п-нитрофенола его концентрация в растворе серной кислоты была сокращена в два раза.

В целом использование электрического тока вместо химических реагентов, рассматривается как один из подходов в технологии «зеленой» химии. Но, требуется тщательная оценка эффективности и экономической целесообразности для практической реализации данного метода.

Список литературы

1. Зангиева Е.В. *Магистерская диссертация на тему: Исследование процесса окисления фенола и его производных.* – Томск: Томский политехнический университет, 2014.
2. Sukhoroslova E.V., Zangieva E.V., Iadykina A.B. // *Electrochemical oxidation of nitrophenols. Materials XVII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени Л.П. Кулева.* Томск, 25–29 мая, 2016.

СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННОГО ГОРИЗОНТА НА ТЕРРИТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗОНЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

В.В. Сучков, Т.К. Рязанова, Т.В. Судакова, Д.С. Тупикова
Научный руководитель – д.м.н. О.В. Сазонова

Самарский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ
443099, Россия, г. Самара, ул. Чапаевская 89, info@samsmu.ru

Для промышленно-урбанизированных территорий характерны деградация почвенных покровов, нарушение геодинамических процессов. Особенно эти изменения выражены в зоне деятельности нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) [1]. В связи с этим необходимо проводить мониторинг состояния окружающей среды в зоне деятельности этих предприятий для выявления и своевременного предотвращения распространения загрязнения. Важной частью экологического мониторинга является наблюдение за содержанием антропогенных загрязнителей в почве. Почва является депонирующей средой и в свою очередь может являться источником вторичного загрязнения приземного слоя атмосферы, поверхностных и грунтовых вод [2]. К наиболее опасным загрязнителям в зоне деятельности НПЗ относятся нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, тяжелые металлы.

Целью работы являлось изучение особенностей загрязнения почвенного горизонта на территории санитарно-защитной зоны (ССЗ) Новокуйбышевского НПЗ в течение 2015–2016 гг.

Пробы почвы отбирали в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 на территории ССЗ Новокуйбышевского НПЗ на расстоянии 200, 600 и 1000 м от источника загрязнения два раза в год. В общей сложности было отобрано 44 пробы. В отобранных образцах почвы определяли содержание тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк, никель), мышьяка, нефтепродуктов, бенз(а)пирена в соответствии с действующими методиками [3, 4, 5].

В 2015 г. превышение предельно допусти-

мой концентрации (ПДК) наблюдали в отношении подвижных форм меди (в 6 пробах, максимальное превышение 37,87 ПДК, среднее – 14,31 ПДК), незначительные превышения отмечены по кадмию (2,45 ОДК), цинку (1,23 ПДК) и свинцу (1,23 ПДК). В 2016 г. превышение ПДК отмечено по никелю (в 8 пробах, максимальное значение – 3,76 ПДК), мышьяку (14 проб, максимальное значение 11,1 ПДК), цинку (2 пробы, 1,28 ПДК) и меди (1 проба, 2,96 ПДК). Для большинства рассматриваемых металлов не выявлено существенной зависимости их содержания в почве от расстояния от источника загрязнения. Тенденция к снижению содержания в почве по мере удаления от источника загрязнения отмечена для меди, никеля и кадмия.

Содержание нефтепродуктов во всех пробах превышало фоновое региональное значение (50 мг/кг). В 2016 г. в одной пробе оно превышало 5000 мг/кг, что соответствует 5 уровню загрязнения (очень высокий). Выявлена тенденция к снижению содержания нефтепродуктов по мере увеличения расстояния от источника загрязнений.

В течение 2015–2016 гг. определяли содержание бенз(а)пирена, канцерогена 1-ого класса опасности. В 2015 г. во всех образцах почвы его содержание превышало ПДК (0,02 мг/кг), максимальное превышение было выявлено на расстоянии 1 км в восточном направлении от источника загрязнения (9,8 ПДК). В 2016 г. превышение было отмечено в 68% отобранных проб.

Таким образом, изучено состояние почвенного горизонта в промышленной зоне НПЗ. Основными загрязнителями являются нефте-

продукты, бенз(а)пирен, некоторые тяжелые металлы. Высокое содержание нефтепродуктов усиливает процессы разрушения почвы и снижает ее санитарно-гигиеническую функцию. В связи с этим необходимо разработать и провести

мероприятия по уменьшению содержания фракций нефти в почве: выполнить рекультивацию земель или активировать местный почвенный биоценоз, путем внесения углеводородокисляющей микрофлоры.

Список литературы

1. Скибарко А.П., Шаповалов Д.А. // *Экологические системы и приборы*, 2012.– №9.– С.13–19.
2. Сухачева И.Ф., Орлова Л.Е., Исакова О.Н. и др. // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2010.– Т.12.– №1(6).– С.1516–1523.
3. *Методы контроля. Химические факторы. Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектроскопии. Методические указания: МУК 4.1.1956-05.*
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).

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ОТХОДОВ СТАНЦИИ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Е.С. Сыромотина, Е.В. Плотников, 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*

В процессах водоочистки очень важной задачей является извлечение из воды различных химических загрязнений. Среди многих химических примесей, попадающих в гидросферу, ионы тяжёлых металлов являются одними из наиболее опасных загрязнителей [1]. При попадании вместе с водой в организм человека, они способны накапливаться там, что в дальнейшем может негативным образом сказаться на жизнедеятельности организма. Поэтому является важной задачей очистка воды от содержащихся в ней ионов тяжёлых металлов [2].

На многих водозаборах для обеспечения населения чистой водой используют подземные водоисточники. Известно, что в подземной воде содержатся различные химические примеси, такие как: железо, марганец, соли жёсткости и т.д. Основным загрязняющим элементом является железо, находящееся в двухвалентном состоянии, и после аэрации, в процессе водоочистки, оно переходит в трёхвалентное состояние в виде твёрдого осадка. Таким образом возле станций обезжелезивания воды образуются горы желе-

зосодержащих отходов, которые практически не находят применения и накапливаются всё в больших количествах.

Объект исследования в работе представлен в виде одной из фракций железосодержащих

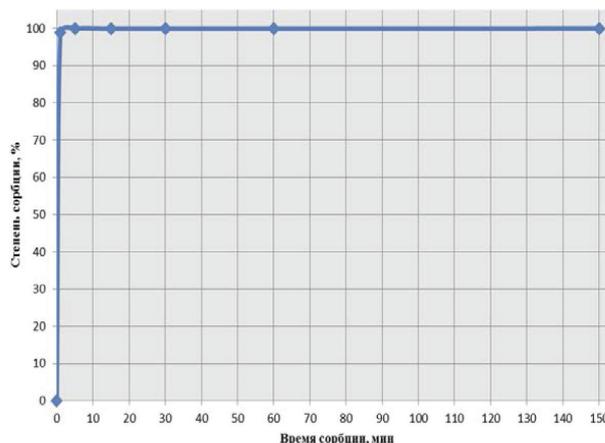


Рис. 1. Определение степени извлечения ионов Cd^{2+} из водного раствора с помощью исследуемого образца железосодержащего осадка

отходов станции обезжелезивания подземной воды, на водозаборе Академгородка (г. Томск, Россия). Фракция представляет собой охристый осадок различной дисперсности, в основном, оксигидроксида железа в наноразмерном состоянии. Железосодержащий осадок измельчался до размера частиц менее 0,1 мм и исследовался по определению удельной поверхности и удельного объема пор, а также на определение сорбционной способности образца при извлечении из модельного раствора ионов Cd^{2+} . Модельный раствор готовился на дистиллированной воде при использовании ГСО состава ионов кадмия, с исходной концентрацией 13,75 мг/дм³. Брали 1 г образца на 100 см³ модельного раствора.

Величина удельной поверхности и удельный объем пор железосодержащего осадка представлены в таблице.

Из таблицы видно, что исследуемая фрак-

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объем пор отхода

Размер частиц, мм	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г
Менее 0,1	164,3	0,069

ция железосодержащего осадка станции обезжелезивания подземной воды имеет высокие значения по удельной поверхности и удельному объему пор.

Сорбционные исследования представлены на рисунке.

Из рисунка видно, что с первой минуты процесса сорбции наблюдается высокая степень извлечения ионов Cd^{2+} из модельного раствора.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-5939.2016.8

Список литературы

1. Тягунова Г.В. *Экология: учебник / под редакцией Ярошенко Ю.Г.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 300с.
2. Мартемьянов Д.В., Галанов А.И., Юрмазова Т.А. // *Фундаментальные исследования*, 2013. – Ч.3. – №8. – С.666–670.

МИГРАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ БЫВШЕГО СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА В РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ

А.С. Торопов

Научный руководитель – д.г.-м.н., профессор Рихванов Л.П.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, torop990@gmail.com*

Техногенные радионуклиды в водных объектах радиационно-загрязненных территорий могут представлять потенциальную опасность для экосистем и человека, значительно перемещаясь за пределы площадок загрязнения. При этом на миграционный процесс может значительно повлиять форма нахождения радиоактивных элементов. Актуальность работы определяет слабая изученность, как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне, форм нахождения искусственных радионуклидов в воде.

Для понимания миграционной способности техногенных радионуклидов и их распределения по формам нахождения были поставлены модельные эксперименты с растворами, имитирующими природные воды, а также изучены формы нахождения радиоизотопов в отдельных водных объектах Семипалатинского испыта-

тельного полигона (СИП), где ранее фиксировались их количественные значения. Модельные растворы готовили с использованием грунта с высоким содержанием техногенных радионуклидов – ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am и ²³⁹⁺²⁴⁰Pu (удельная активность порядка $n \cdot (10^4 - 10^6)$ Бк/кг), отобранного с испытательных площадок СИП и дистиллированной воды. Среди водных объектов СИП распределение форм нахождения радионуклидов было изучено для водотоков штолен 177 и 503 площадки «Дегелен», а также озера в воронке «Телкем-2». Для выделения различных форм нахождения радионуклидов, пробы воды подвергали последовательной каскадной фильтрации с использованием мембран с размерами пор 10, 1, 0,45, 0,1, 0,007 (100 кДа) и 0,003 мкм (10 кДа), который позволяет выделять взвешенные вещества, псевдоколлоиды и коллоиды раз-

личного размера, а также растворенные формы.

Было установлено, что в условиях модельных растворов ^{137}Cs находился преимущественно в псевдоколлоидной и растворенной форме (до 80%), а ^{90}Sr – только в растворенной форме. Распределение содержания ^{241}Am по формам нахождения показало, что данный радионуклид задерживается при фильтрации с частицами размерами от 0,1 до 0,007 мкм до 90%, либо задерживается на мембране 0,1 мкм (псевдоколлоиды). Процентное содержание $^{239+240}\text{Pu}$, связанного с псевдоколлоидами (фракция 0,1–0,45 мкм) в условиях модельных экспериментов варьировало от 22 до 56% от суммы форм нахождения, с коллоидными частицами размерами крупнее 100 кДа – от 33 до 72%. Таким образом, можно предполагать, что $^{239+240}\text{Pu}$ в указанных модельных растворах связан с псевдоколлоидами (0,45–0,1 мкм) и коллоидами с размерами 0,1–100 кДа.

При изучении форм нахождения радионуклидов в водных объектах СИП было установлено, что порядка 70% удельной активности ^{137}Cs в воде водотока штольни 177 площадки «Дегелен» составляла растворенная форма, в остальных объектах – ниже предела обнаружения. Преобладающей формой нахождения ^{90}Sr (более 90%) для всех изученных водных объектов СИП была растворенная. Установлено, что $^{239+240}\text{Pu}$ находился как во взвешенной форме, так и в коллоидах и растворенной форме. Так, например, для воды водотока штольни 503 площадки «Де-

гелен» удельная активность $^{239+240}\text{Pu}$ изменялась ступенчато с 0,7 Бк/л до $(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$ Бк/л после фильтрации через мембрану с разрешением 10 кДа.

Распределение форм нахождения $^{239+240}\text{Pu}$ было следующим: мембрана 1 мкм удерживает 17% $^{239+240}\text{Pu}$, 0,45 мкм – 6%, 0,1 мкм – 21%, 100 кДа – 43% и 10 кДа – 1%. В воде озера Телкем-2 в процессе каскадной фильтрации удельная активность $^{239+240}\text{Pu}$ снижалась на один порядок с 0,35 до 0,04 Бк/л с максимумом задержания на мембранах, отсекающих коллоиды (10 и 100 кДа). В воде водотока штольни 177 более 50% $^{239+240}\text{Pu}$ находилось в растворенной форме, остальное задерживалось на мембранах, отсекающих взвешенное вещество и псевдоколлоиды.

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 $^{239+240}\text{Pu}$, 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 водисточника и подвержено изменениям условий окружающей среды.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Е.А. Чернышева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Корчевин

Иркутский государственный университет путей сообщения

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Чернышевского 15, chernysheva.evgeniya.a@mail.ru

С развитием урбанизированных территорий проблема загрязнения водных ресурсов соединениями тяжелых металлов приобретает глобальный экологический характер. В настоящее время существует множество методов очистки металлосодержащих сточных вод, наиболее перспективный из них – метод адсорбции. Для достижения меньшей стоимости и сохранения наибольшей эффективности, рационально использовать сорбенты, полученные из отходов

других производств.

Основным отходом целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности является природный сетчатый полимер лигнин, который образуется в больших объемах и в основном сжигается или складывается в отвалах. Во всем мире множество научных организаций занимаются исследованиями и разработками в области утилизации лигнина. Несмотря на предложенные варианты использования свежееизвлеченно-

Таблица 1. Адсорбционное извлечение металлов сульфидированным лигнином

№ сорбента	Содержание S, %	Активность извлечения металлов, мг/г						
		Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺
1	2,42	280	315	340	312	89	262	269
2	5,48	352	423	435	467	408	323	338
3	7,00	418	379	462	425	411	311	376

Таблица 2. Адсорбционное извлечение металлов серосодержащим сорбентом на основе лигнина

№ сорбента	Содержание S, %	Активность извлечения металлов, мг/г						
		Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Pb ²⁺
1	26	452	423	335	338	367	408	446
2	39	387	404	445	417	436	378	452

го и складированного лигнина, данная проблема остается актуальной.

Лигнин имеет очень сложную неоднородную пористую структуру [1], которая позволяет использовать его в адсорбционных технологиях для получения эффективных сорбционных материалов. В настоящее время подробно изучена возможность применения лигнина для получения активированных углей [2]. Однако полученные материалы не отличаются хорошей адсорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам [3].

Тяжелые металлы относятся к тиоловым ядам [4], которые образуют прочные связи с атомами серы. Поэтому было предложено использование лигнина для создания высокоэффективных серосодержащих сорбентов, для этого лигнин предварительно был подвергнут хлорированию с последующим осернением.

На основе разработанных нами методов получены сорбенты двух типов, адсорбционные характеристики которых, исследованы на мак-

симальное извлечение ионов тяжелых металлов из модельных растворов (табл. 1, табл. 2). Остаточная концентрация определялась фотометрически (фотокориметр КФК-3-«ЗОМЗ») [5]. Сорбционная активность A (мг/г) сорбентов рассчитывалась по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{m},$$

где C_0 – начальная концентрация металла в исходном растворе (5000 мг/л); C_k – конечная концентрация после завершения процесса (мг/л); V – объем раствора (0,05 л); m – масса используемого адсорбента (0,5 г).

Таким образом, на основе отхода лесохимической промышленности могут быть получены эффективные сорбционные материалы. Одновременно решается три важные экологические задачи: очистка сточных вод от соединений тяжелых металлов; утилизация хлорорганических отходов и элементной серы; утилизация лигнина.

Список литературы

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. *Физическая химия лигнина.* – М.: Академкнига, 2010. – 489с.
2. Хитрин К.С., Фуке С.Л., Хитрин С.В., Казиненков С.А., Метелева Д.С. // *Рос. хим. журн.*, 2011. – Т.55. – №1. – С.38–44.
3. Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техни-*
- ки. – М.: Химия, 1984. – 592с.
4. Тарасов А.В., Смирнова Т.В. *Основы токсикологии.* – М.: Маршрут, 2006. – 160с.
5. Марченко З. *Фотометрическое определение элементов.* – М.: Мир, 1971. – 376с.

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОВ НА ОБЪЕКТАХ УПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ И ГАЗА

Е.А. Чистяков

Научные руководители – к.т.н., доцент В.В. Тихонов; к.т.н., доцент В.М. Беляев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

На сегодняшний день расходы по статье отопления составляют наибольшую долю из всех имеющихся коммунальных платежей. В связи с этим стоит отметить, что существует проблема, связанная с экономией расходов по данной статье. Стоит также отметить, что применяемые для получения различного рода энергии земные ресурсы являются невозобновимыми. Исходя из вышеупомянутого, можно сделать вывод о том, что проблема отопления на сегодняшний день является достаточно актуальной как с финансовой точки зрения, так и с экологической.

В связи с этим, нами предлагается использовать тепловую энергию земли, а именно, за счет тепла добываемой нефти отапливать помещения на объектах управления подготовки нефти и газа. Согласно данным, на многих объектах управления подготовки нефти и газа температура нефти достигает порядка 70 °С. Если на объекте установить теплообменную установку, а в самих помещениях провести водяную систему отопления, и циркуляционную воду нагревать как раз через теплообменную установку подтоварной водой, то можно решить проблему большого энергопотребления на многих объектах УПНИГ. Согласно СанПиН 2.1.4.2496-09, температура горячей воды в местах водоразбора независимо от применяемой системы теплоснабжения должна быть не ниже 60 °С и не выше 75 °С [1]. А что касается температуры циркуляционной воды в системе отопления, то этот момент никак не регламентируется. Максимальная температура теплоносителя согласно СНиП 41-01-2003 «Отопление, вентиляция и кондиционирование» для жилых, общественных и административных зда-

ний должна быть не более 95 °С для двухтрубных систем, и не более 105 °С для одноконтурных систем [2].

Произведен предварительный расчет эффективности внедрения теплообменной установки на примере Южно-Черемшанского месторождения.

Для осуществления экономии средств необходимы некоторые финансовые вложения, которые состоят из следующих расходов:

- Покупка и доставка теплообменника – 450000 рублей;
- Покупка и монтаж трубопровода – 94000 рублей;
- Строительство помещения для теплообменника – 350000 рублей;

Далее, в таблице 1 представлены данные по которым можно увидеть разницу расходов на электроэнергию до внедрения теплообменной установки, а также после ее внедрения.

Как видно из расчетов по данным таблицы, экономия средств после внедрения установки начинается уже со второго года эксплуатации, и она составляет порядка 200 тысяч рублей. С третьего года эксплуатации теплообменной установки начинается максимально возможная экономия средств, которая превышает 500 тысяч рублей в год. Поэтому следует максимально эффективно и рационально использовать имеющиеся запасы энергии планеты, а не впустую их растрачивать, поскольку речь идет не только об экономии средств, а также об экономии природных источников энергии, которые в своем роде являются невозобновимыми.

Таблица 1. Сводка потребления электроэнергии до и после внедрения теплообменной установки

Статья	Потребление до оптимизации	Потребление после оптимизации	Отношение потребления э/э до и после внедрения
Электроэнергия, кВт·ч	169900	23040	7,875
Тариф, руб/(кВт·ч)	3,3223	3,3223	
Итоговая стоимость, руб	602800	76550	

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.2496-09. «Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Изменение к СанПиН 2.1.4.1074-01».
2. СНиП 41-01-2003 «Отопление, вентиляция и кондиционирование».

Секция 7

Химия и химическая технология на иностранном языке

SOFTWARE FOR CONTROL AND PLANNING THE PRODUCTION OF DIESEL FUELS

A.A. Altynov, I.A. Bogdanov, M.V. Kirgina
Scientific supervisors – PhD, assistant, M.V. Kirgina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, andrey_altun@mail.ru

Create of new software packages that allow monitoring and planning the quality of the products obtained in the field of oil refining is an extremely topical scientific direction.

This is due to the influence of several key factors. One of these factors is localization, as most software suites in petrochemicals field is the development of the British and American scientists.

If we talk about during production diesel fuels than the most important factors are increase production volumes of the product and using new components in the production.

Manufacturers to involve new components necessary to revise the recipe of diesel fuel production, so that the fuel produced satisfied all environmental and operating requirements.

The most important diesel fuels characteristics

are low-temperature properties (cloud point, cold filter plugging point, pour point) and cetane index. These characteristics are correlated together.

Experimental determination of cetane index and low-temperature properties is a lengthy and costly process. Calculation methods for determining the cetane index and low-temperature properties are faster and cheaper. That's why calculation methods included in basis of the developed software suite.

If you want to calculate diesel fuel properties you will need to enter the master data (distillation characteristic and fuel density) in the tab “Initial data” and click the bottom “Calculate”. The dialog box “Initial data” shown in Figure 1.

Cetane index of diesel fuel in the software suite is calculated by dependencies, presented in three standards:

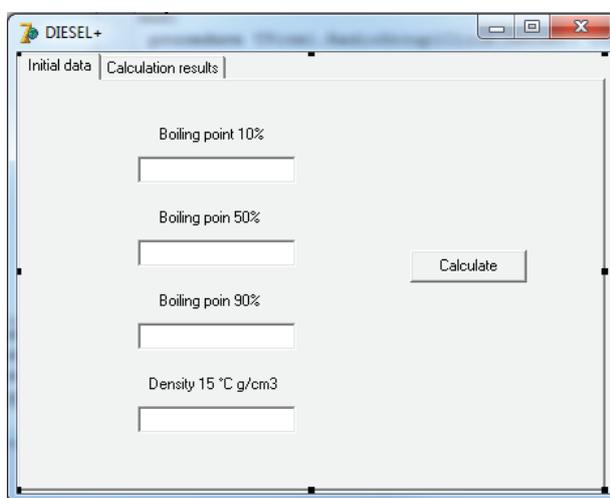


Fig. 1. The dialog box “Initial data” of program “DIESEL+”

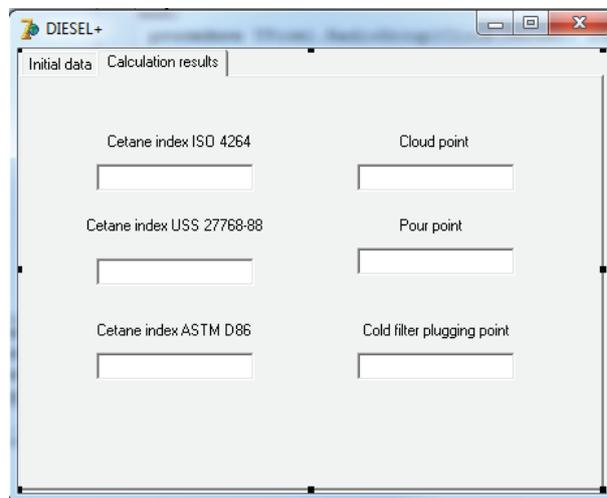


Fig. 2. The dialog box “Calculation results” of program “DIESEL+”

- 1) USS 27768-88 “Diesel fuel. Determination of cetane index calculation method”;
- 2) ASTM D976 “Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels”;
- 3) ISO 4264 “Petroleum products. Cetane index calculation of middle distillate fuels by the equation with four variables”.

Diesel fuels low-temperature properties are calculated using formulas developed by the authors. It is based on low-temperature properties dependence on the fractional composition and density of diesel fuels. Fractional composition and density were chosen as the initial parameters, as these indicators are always defined in the factory laboratories.

Created formulas verified using the factory data. These formulas have an average error not exceeding the experimental error in determining these parameters. The results of the cetane index and low-temperature properties calculation are shown in dialog box “Calculation results” (Figure 2).

By this means, the software suite “DIESEL +” can be used for control and planning the diesel fuels production, as it allows to calculate instantly and accurately diesel fuel cetane index and low-temperature properties.

Software suite “DIESEL +” error does not exceed the experimental error in the determination of these parameters.

DEVELOPMENT OF TRADE GASOLINE BLENDS

B.K. Amatova, M.V. Kirgina
Scientific Supervisor – PhD, assistant M.V. Kirgina

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

The production of automobile gasoline connected with sophisticated complex of different technologies of oil refining. Despite this, the total world consumption of motor fuels is about 1.75 billion tons per year, including automobile gasoline – more than 800 million tons per year. Modern motor gaso-

line must meet the requirements that ensure an environmentally friendly and reliable engine operation, considering such a wide consumption of motor fuel in the world market [1].

The main property of motor gasoline is the octane number (ON), determined by two methods,

Table 1. «Regular-92», «Mid-grade-95» and «Premium-98» gasoline blends

RON	MON	RVP, kPa	Density, kg/m ³	Content of hydrocarbons, % mass.					
				P	I	N	B	A	O
«Regular-92»									
Reformatе (23 % mass.)				FCC_2 (32 % mass.)					
Isopentane (2 % mass.)				n-butane (3 % mass.)					
FCC_1 (23 % mass.)				Isomerizate (1 % mass.)					
Alkylate (7 % mass.)				Straight run gasoline (9 % mass.)					
92.0	84.9	51.5	737.4	9.8	32.5	10.4	1.0	34.8	12.6
«Mid-grade-95»									
Reformatе (12 % mass.)									
Isopentane (2 % mass.)				FCC_1 (33 % mass.)					
FCC_1 (30 % mass.)				C ₉ aromatic hydrocarbons (10 % mass.)					
Alkylate (13 % mass.)				n-butane (3 % mass.)					
95.1	88.4	51.2	736.1	7.7	35.8	7.4	1.0	34.9	14.2
«Premium-98»									
Reformatе (14 % mass.)				FCC_2 (21 % mass.)					
Isopentane (7 % mass.)				n-butane (1 % mass.)					
FCC_1 (35 % mass.)				Toluene (11 % mass.)					
Alkylate (7 % mass.)				MTBE (4 % mass.)					
98.0	90.0	49.3	736	5.7	34.3	7.1	1.0	35.3	13.6

Where P – is n-paraffins; I – is isoparaffins; N – is naphthenes; B – is benzene; A – is aromatic hydrocarbons; O – is olefins; RVP – is Reid vapor pressure

motor (MON) and research (RON).

In this work, we used the computer modeling system «Compounding». This system helps us calculate not only the octane numbers of different flows, but also analyze their properties. Based on the obtained results on properties and octane numbers of flow, blends of «Regular-92», «Mid-

grade-95» and «Premium-98» gasoline were calculated (Table 1).

In conclusion, we can note that «Regular-92», «Mid-grade-95» and «Premium-98» gasoline, blended according to the developed formulation meet all the requirements of the Russian Federation gasoline quality standards.

References

1. GOST R 51866-2002 «Motor fuels. Gasoline unleaded. Specifications».
2. TR TS 013 2011 «Requirements for automobile

and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and fuel oil».

STUDYING OF RAW MATERIALS COMPOSITION AND PROCESS TEMPERATURE ON THE PRODUCTION OF DIESEL FUEL OF DIFFERENT GRADES

A.A. Berdnikova

Scientific supervisor – Candidate of Engineering Sciences, assistant N.S. Belinskaya
Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, assistant N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, aab77@tpu.ru

This paper considers the influence of feed composition and temperature in the reactor on the diesel fuel dewaxing process in terms of the grade of diesel fuel obtained.

The process of catalytic dewaxing is intended for improving various parameters of the hydrocarbon feedstock at low temperatures. One indicator is the limiting temperature of filterability. The limit of filterability temperature is the temperature at which 20 ml sample volume of diesel fuel does not have time to pass through the wire mesh in less than 20 s [1, 2].

The features of the dewaxing process: low pour point of the products; high stability of the products; good cetane properties of the products; constant product quality throughout the cycle; minimum viscosity reduction compared with other processes; flexibility, which allow to produce oil components and process oil distillates at the same unit [3].

The calculations of the influence of feed composition and temperature on the diesel fuel dewaxing process were carried out using the mathematical model of catalytic dewaxing process based on the data derived from the refinery. The influence of n-paraffins content and process temperature on the filterability limit temperature were studied. The grade of the fuel differs in terms of the filterability limit temperature.

The compositions of the raw material for research are presented in Table 1.

After studying the influence of n-paraffin content in the feedstock and determining the necessary temperature for the required fuel grade, we got functionality shown in Figure 1.

In the figure you can see that the dewaxing

Table 1. Composition of raw materials

	1, wt. %	2, wt. %	3, wt. %
N-paraffins C ₁₀ –C ₂₇	16.46	14.86	19.19
N-paraffins C ₅ –C ₉	2.22	0.60	1.15
Olefins	0.45	1.98	2.50
Naphthenes	38.34	39.85	38.91
I-paraffins	21.90	22.70	18.25
Aromatics	20.60	19.94	20.02

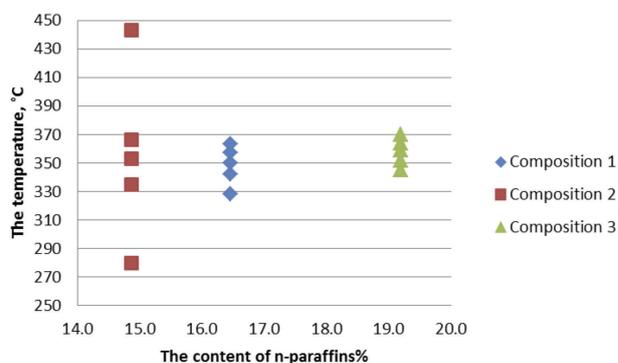


Fig. 1. The temperature dependence on the content of n-paraffins

process temperature rises with the increase of fuel grade. Also, the temperature of the dewaxing process rises by 15 °C with the increase of the n-paraffins content by 2%. Maintaining of the optimal dewaxing process temperature depending on the

feedstock composition allows producing a variety of fuels classes from 0 to 4 class.

Thus, it can be concluded that with an increase in fuel grade to achieve the desired low temperature characteristics, the temperature must be increased.

References

1. "The Cold Filter Plugging Point of Distillate Fuels, "a European Test Method, CEC Report, 1974.– P.1–74.
2. Coley T., et al., "New Laboratory Test for Predicting Low-Temperature Operability of Diesel Fuels, " *J. Inst. Petroleum*, June 1966.– Vol.52.– №510.
3. Belinskaya N., Ivanchina E., Ivashkina E.,

Frantsina E., Silko G. *Mathematical model of straight run diesel catalytic hydroisomerization // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, XVIII International Scientific Symposium in Honour of Academician M.A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development, PGON 2014" 2014. Article number 12030.*

MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NORBORNENE-BASED COLOLYMERS

O.O. Bragina

Research advisor – Junior Research Fellow, Ph D G.S. Bogenkova
Linguist – Ass. Prof., Ph D O.S. Kukurina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenina Ave. 30, belovo199696@mail.ru

Nowdays, major current focus on obtaining of polymers with improved properties. This production is impossible without the use of new monomers. One of the up-to-date and universal methods of the polymers synthesis is Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP). Ruthenium catalysts allow the using of such monomers as norbornene, dicyclopentadiene, cyclooctene and others with the preservation of the activity of functional groups [1].

At the present time, polymers based on norbornene and it's functional derivatives attract particular practical interest. Due to their unique properties such as transparency, chemical resistance, high adhesive and insulating properties [2]. One of such functional derivatives of norbornene is dimethyl esters of bicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid (DME) was synthesized during this work.

Initial reagents for DME are dicyclopentadiene and dimethylmaleate which are by-product of petroleum pyrolysis. According to Diels Adler's reaction, a mixture of isomers of exo, exo- and endo, endo-DME is formed in an amount of 40 and 60% by weight, respectively.

A polymer based on a DME blend has a non-stereoregular linear structure of the polymer chain. In this connection, the material has insufficiently high physical and mechanical properties, and is soluble in chloroform and acetone. To increase the polymer strength, temperature stability and resistance to aggressive media, it is possible to add bi-functional co-monomers to DME having two norbornene fragments in their structure that open up during the ROMP process and form a reticulated polymer structure.

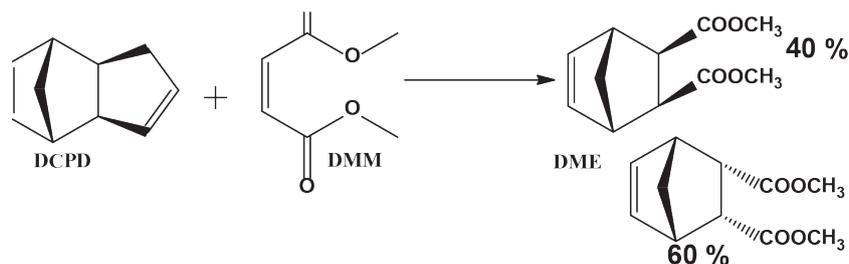


Fig. 1. Scheme of synthesis of a mixture of exo, exo and endo, endo dimethyl esters of norbornene-2,3-dicarboxylic acid (DME)

Table 1.

Concentration of comonomer C6D, mol %	E_{bend} , MPa	E_{tensile} , MPa	σ_{is} , MPa	ϵ_{pp} , %	σ_{pp} , MPa	KCV, KJ/m ²	T_g , °C	Cross-linking degree %
PDME	1785±83	1725±5	44.0±0.4	163±19	28.2±1.2	5.5±0.2	100	0
1	1813±16	1897±65	44.1±0.3	90±26	29.9±0.3	5.2±0.1	104	91
1.5	1801±8	1975±12	44.3±0.4	56±9	31.0±0.5	5.2±0.3	113	92
2	1823±110	2003±22	44.5±0.2	36±8	31.8±0.1	5.4±0.5	115	93
2.5	1816±5	2020±10	44.3±0.1	21±9	31.7±1.0	5.5±0.3	116	95
3	1943±5	2040±47	44.7±0.6	14±6	31.9±1.0	5.4±0.8	134	97
3.5	1939±116	2083±50	44.6±0.3	11±2	32.0±2.2	5.6±0.3	145	96

The aim of this current study was to synthesis copolymers based on dimethyl esters of bicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid and to analyze of their physical and mechanical properties.

Exo,exo-N,N'-hexylene-di(norbornene-2,3-dicarboxyimide) (exo-C6D) were used as a bi-functional co-monomer [3]. Exo-C6D was added to DME in an amount of 1 to 3.5 mol%, copolymerization was carried out in a mass of monomers. Here we used an original catalyst of the Hoveydy-Grubbs type II generation [4] in a weight ratio of catalyst: monomer of 1 : 15,000. The physical and mechanical properties of the samples with different concentration of co-monomer C6D are shown in Table 1.

According this data, it can be seen that the implantation of a bi-functional co-monomer led to an increasing of modulus of flexure and exten-

sional modulus, the glass transition temperature as well. This is due to the formation of a crosslinked structure of co-polymers and an increase in the cross-linking degree. We can observe a decrease in the breaking elongation. With an increasing of the concentration of the implanting exo-C6D the tensile stress at yield and breaking strength do not change. Surprisingly, it was found that Izod impact strength did not change. This is due to the fact that the length of the linker has become larger and, consequently, the mobility of the crosslinked macromolecules of the copolymers has increased. Also, for the same reason, in the polymerization process, exo-C6D can undergo a Ring Opening Metathesis Polymerization not only with crosslinkable polymer chains but also interacting with itself, forming a linear polymer with cyclic fragments.

References

1. Trnka T.M. // *Acc.Chem.Res.*, 2001.– Vol.34.– P.18–29.
2. Bielawski C.W., Grubbs R.H. // *Prog. Polym. Sci.*, 2007.– Vol.32.– P.1–29.
3. Gurevich P.A., Bozhenkova G.S., Zemlyakov D.I., Ashirov R.V. // *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2015.– Vol.18.– №2.– P.227–230.
4. Pat. 2436801 RU.

EXERGY ANALYSIS OF MULTICOMPONENT DISTILLATION

V. Bryl, A. Sabiyev

Scientific director – M. Samborskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

The aim of the exergy analysis is to estimate thermodynamical efficiency of industrial processes, locate exergy loss areas and improve technology.

The analysis of the exergy and energy efficiency of oil rectification schemes was the main objective of this work. Oil fractionation is the initial and one of the most energy demanding processes of any

petroleum refinery. This is to say that even cases of slight energy efficiency increase of the process will lead to economic benefits.

The following technological schemes with different flow integration levels were taken for the analysis:

- Two column scheme without flows integration

Table 1. Calculation results

Feed stream	Specific exergy, kJ/kg				
	TC-I	TC-II	TC-III	TC-IV	TC-V
Gasoline fraction	179.75	237.14	56.23	55.86	41.95
Diesel fraction	188.27	242.02	263.09	153.34	81.72
Residue	196.87	252.67	469.61	677.23	142.37

(TC-I);

- Two column Petlyuk scheme (TC-II);
- Two column direct sequence scheme (TC-III);
- Two column indirect sequence scheme (TC-IV);
- Two column scheme with distributed distillation and partial heat and material flow integration (TC-V);

For this task to be done the following calculations of specific chemical (ex_C) and physical (ex_p) exergy were carried out:

$$ex_C = I_{rev}^L + I_{rev}^S + I_{rev}^G \quad (1)$$

$$ex_p = ex_T + ex_M \quad (2)$$

I_{rev}^L – exergy of reversal transferring from liquid to vapor, I_{rev}^S – exergy of reversal steam transferring to ideal state, I_{rev}^G – exergy of reversal gas mixture separation work (only for initial oil), ex_p , ex_M – isobaric (thermal) and isothermal (mechanical) parts of physical exergy.

Based on the obtained results we could make it possible to compare energy demands and estimate energy potential of outflows. The calculations let us to choose the most optimal scheme as well as suggest options of heat recuperation.

IMPROVING THE BENZENE ALKYLATION CATALYST PERFORMANCE WITH USE OF COMPUTER MODELING SYSTEM

I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina
Research advisors – DEng, professor, E.D. Ivanchina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, dolganovaio@tpu.ru*

Linear alkylbenzene is one of the most common organic feedstocks used in the detergent industry. Linear alkylbenzene sulfonic acids of high molecular weight (245–260) are the anionic surfactants more used in all ranges of household detergents formulation, but especially in heavy duty laundry products, sometimes in combination with nonionics alcohol sulfates from tallow and soap. The ASA technology has almost completely replaced the older technologies for surfactants production due to improved biodegradability and cost-effectiveness. The technology of choice today is dehydrogenation of n-alkanes to n-alkenes followed by benzene alkylation to produce LAB and its further sulphonation.

Our previous researches were devoted to developing of mathematical models for all stages of the ASA manufacturing with due consideration of raw materials composition and links between the apparatuses. According to the above, we proposed to calculate the optimal flow of the HF alkylation catalyst to regeneration taking its current activity

into account.

This includes following consequent stages:

- calculating the amount of dienes produced in

Table 1. Optimal values of HF flow rate to regeneration

HF optimal activity	Amount of heavy aromatics accumulated in the alkylation reactor, kg/h	Required HF flow rate to regeneration, m ³ /h
0.50	23.0	4.1
0.51	23.5	4.2
0.52	24.0	4.3
0.53	24.5	4.3
0.54	25.0	4.4
0.55	25.5	4.5
0.56	26.0	4.5
0.57	26.5	4.6
0.58	27.0	4.6
0.59	27.5	4.7
0.60	28.0	4.7

- the dehydrogenation reactor;
- calculating the amount of dienes supplied to the alkylation reactor;
- calculating the amount of heavy aromatics formed in the alkylation reactor at current HF activity;
- calculating the flow rate of HF to regeneration required to maintain the optimal catalyst activity providing the maximum LAB yield.

According to this methodology, we calculate the HF flow rate to regeneration assuming that the average content of heavy alkylaromatics in HF is 0.058 wt. %:

$$V_{\text{HF,per.}} = \frac{G_{\text{HARreactor}}}{0.0058 \cdot \rho_{\text{HF}}} \quad (1)$$

References

- Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov V.V. *Vliyanie termodinamicheskoy ustojchivosti vysokomolekulyarnyh aromaticheskikh uglevodorodov na aktivnost' HF-katalizatora processa alkilirovaniya benzola olefinami* S9-S14 // *Neftekhimiya*, 2014.– Vol.54.– №6.– P.1–8. [In Russian].
- Dolganova I.O. *Diss. ... kand. tekhn. nauk.*– Tomsk: TPU, 2014.– 155p. [In Russian].

GAS-PHASE CATALYTIC OXIDATION OF 4-METHYLPYRIDINE

A.M. Imangazy, S.O. Bilalova, G.S. Zhexen
 Research supervisor – Doctor of Chemical Sciences, Head of the
 Laboratory of Petrochemical Synthesis P.B. Vorobyov
 Linguist – Candidate of Chemical Science, Researcher O.K. Yugay

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences
 050010, Kazakhstan, Almaty, Valikhanov str., 106, imangazy.aldan@gmail.com

Introduction

Isonicotinic acid (INA) and its derivatives have broad application as antitubercular drugs and stimulators of growth and maturing of many crops. INA is received by liquid-phase oxidation of 4-methylpyridine (4-MP) and its methylol derivatives of nitric acid [1]. Gas-phase catalytic oxidation of 4-MP by oxygen air on the oxide catalysts is the most effective method of obtaining pyridine-4-aldehyde and INA in one stage.

We tested the catalysts containing V_2O_5 , SnO_2 and TiO_2 in the liquid-phase oxidation of 4-MP. The experimental results were interpreted by the quantum chemical computation. We studied the influence of oxide-modifiers on the nucleophilic properties of vanadyl oxygen and also on the deprotonation enthalpy of methyl group of chemisorbed substrate.

where $V_{\text{HF,per}}$ – required HF flow rate to regeneration, m^3/h ; $G_{\text{HARreactor}}$ – amount of heavy aromatics accumulated in the alkylation reactor, kg/h ; ρ_{HF} – density of HF, kg/m^3 .

The required flow rate of HF to regeneration depending on the amount of heavy aromatics accumulated in the alkylation reactor is presented in Tab. 1.

Thus, amount of HAR accumulated in the alkylation reactor at current catalyst activity and HF required flow rate to regeneration is determined by amount of dienes formed in the dehydrogenation reactor.

Experimental

The catalysts with different content of V_2O_5 and oxide-modifiers SnO_2 and TiO_2 were prepared by mixing the initial oxides in the required molar ratio. The obtained oxide mixture was carefully milled and pressed in the form of tablets which then calcined in an air flow at 600°C for 2 h.

The catalytic tests were conducted in the flow-circulating fixed bed reactor with a reaction tube from stainless steel with a 20-mm inner diameter and a 120-cm length. The reaction tube was placed inside an electric oven. 100 ml of the catalyst fraction 3–5 mm was used in the experiments. Delivery rate of 4-MP was 37.5 g/hour on 1 liter of the catalyst and a molar ratio Substrate: $O_2(\text{air})$: H_2O = 1 : 14 : 110.

The products of the reaction were caught in the air lift type scrubbers irrigated by water and

analyzed by Gas-liquid chromatography. INA was detected by «рН-150MI» рН-meter and titrated by 0.05N solution of KOH.

Discussion

We investigated the individual V_2O_5 , binary $V_2O_5-SnO_2$, $V_2O_5-TiO_2$, and ternary $V_2O_5-TiO_2-SnO_2$ catalysts in oxidation of 4-MP.

According to experimental data, conversion of 4-MP increases in the following row of the catalysts: $V_2O_5 < V_2O_5-SnO_2 < V_2O_5-TiO_2$. In the same row, reactivity of the methyl substituent was increasing, indicated by the position of maximum yield of pyridine-4-aldehyde and INA at variation of the reaction temperature. Thereby, it shows that modification of V_2O_5 with dioxides of tin and titanium brings to increasing the catalytic activity.

Modifying V_2O_5 with simultaneous addition of SnO_2 and TiO_2 leads to an increase in activity of the ternary catalytic system in the oxidation reaction of 4-MP, in comparison with binary contacts. It is possible to estimate it by the shifting of maximum yield of pyridine-4-aldehyde and INA to the low-temperature area, and also by decreasing in temperature at which aldehyde intermediate disappears as a product of the reaction.

It is known [2], that SnO_2 may increase mobility of the V=O bond in the V_2O_5 lattice, thus contributing to the intensification of its dissociation and reduction to VO_2 . One may consider that in the vanadium-titanium catalysts with SnO_2 addition, this function of tin dioxide has not manifested itself, because an extent of V_2O_5 reduction in the three-component $V_2O_5-TiO_2-SnO_2$ system has been approximately the same, and even less, than that in the

two-component $V_2O_5-TiO_2$ catalysts without SnO_2 additions. Probably it depends on the fact that SnO_2 may play a role of an oxidizer in relation to the low vanadium oxides [3]. Due to this function of SnO_2 in the VO_2-SnO_2 system an oxygen rearrangement was observed: SnO_2 was reduced to SnO , giving off its oxygen for oxidation of VO_2 into V_2O_5 , and the formed SnO was easily and rapidly oxidized by the air oxygen again to SnO_2 . Hence, it follows that SnO_2 may stabilize the structure of the three-component $V_2O_5-SnO_2-TiO_2$ system, giving off its oxygen to vanadium and facilitating reoxidation of the catalyst by the gas phase oxygen.

The obtained results demonstrate that TiO_2 gives to V_2O_5 new catalytic properties in an oxidizing process. Increasing activity of the vanadium oxide catalyst under the influence of TiO_2 additives, in our opinion, is associated with the change of chemical and phase composition of the catalyst during its preparation. This change influences on the reactionary ability of V_2O_5 oxygen. In the process of calcination of the catalysts a continuous number of substitutional solid solutions of $V_2O_5-TiO_2$ in the $V_2O_5-TiO_2$ system were formed. Regardless of the composition of the initial mixture, a substitutional solid solution of TiO_2-VO_2 becomes the second major component of the catalyst along with V_2O_5 . Titan dioxide, apparently, weakens the V=O bond in the lattice of V_2O_5 and promotes both acceleration of V_2O_5 transformation to VO_2 , and formation the new active centers on the surface of the catalyst, increasing its oxidizing and selective ability. Judging by the increasing of activity and selectivity, the concentration of such centers on the vanadium oxide catalysts surface, modified by TiO_2 , is much higher than that on the V_2O_5 surface alone.

References

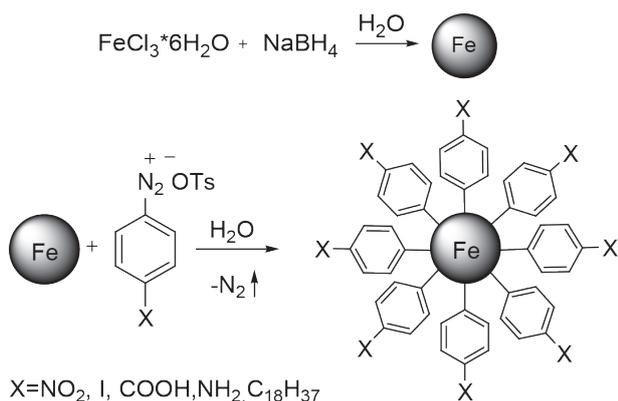
1. Rubtsov M., Mikhлина E., Furshtatova B.J. // *Appl. Chem.*, 1956.– Vol.29.– P.946–948. (in Russian).
2. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrenfort J., Voorhoeve R.J. // *Rec. Trav. Chim.*, 1970.– Vol.89.– P.460–480.
3. Yoshida S., Murakami T., Tarama K. // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1973.– Vol.51.– №4.– P.195–205.

SYNTHESIS OF MULTIFUNCTIONAL MODIFIED PARTICLES OF ZEROVALENT IRON USING DIAZONIUM SALTS

V.V. Kurtukov, A.S. Shvyrkova, S.S. Vlasov
 Scientific advisor – Ass. Prof., PhD P.S. Postnikov
 Linguist – Ass. Prof., PhD I.A. Matveenko

National Research Tomsk Polytechnic University
 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Ave., kurtukov@tpu.ru

Surface modification with diazonium salts has received a lot of attention in the last years because of its simplicity, reliability and a wide variety of applications of this method [1]. It can be used in a considerable number of fields, including but not limited to drug delivery, catalysis, biosensors, theranostics, magnetic resonance imaging (MRI), material enhancement and many more [2]. The research group of P.S. Postnikov has worked out a method for acquisition of stable zerovalent iron (ZVI) particles covered with various aromatic functional groups using aromatic diazonium salts (ADS) [3]. The method is described in Scheme 1.

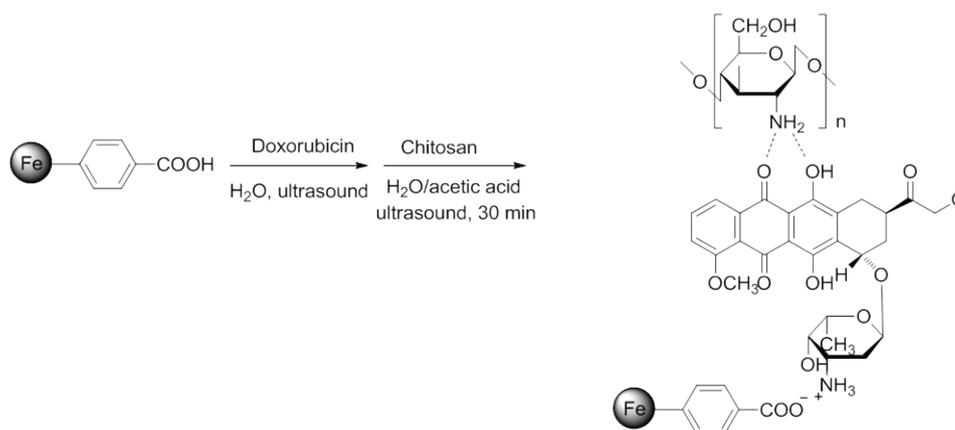


Scheme 1. Synthesis of ZVI NPs using *p*-aminobenzenediazonium tosylate

Incorporating this method, our group managed to start working in several different directions. First, after noticing that gadolinium has excellent magnetic properties, as well as the ability to form chelates, it was decided to acquire Gd-based MRI theranostic agent. The product of this research is now passing the stage of preclinical trials. Second, an attempt to attach manganese to the particles was made, but it didn't lead to any results deserving consideration. One of the latest focus areas for the group has become a development of a pharmaceutical composition with complex effect on malignant tissue for the treatment of liver cancer based on zerovalent iron microparticles. The method for their acquisition is described in Scheme 2.

The anticancer activity of the compound is based on three components: ischaemia, hyperthermia and chemotherapy. Upon entering the malignant tumor, the agent clogs blood capillars because of the particle size. Then, an alternating magnetic field is applied to the particles, causing local hyperthermia. Both those effects are confirmed to be especially harmful for cancer tissue. Following the hyperthermia, chitosan shell of the particles dissipates, letting doxorubicin (widely known chemotherapy drug) enter the tissue and start the local chemotherapy [4].

At the moment, the agent is passing clinical trials and is getting prepared for the in vivo experiments.



Scheme 2. Synthesis of anticancer composition

References

1. O.A. Guselnikova, A.I. Galanov, A.K. Gutakovskii, P.S. Postnikov // *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015.– 6.– 1192–1198.
2. Ya.N. Ertas, N.N. Jarenwattananon, and L.-S. Bouchard // *Chem.Mater.*, 2015.– 27.– 5371–5376.
3. Guselnikova O.A., Gromov M.V., Galanov A.I. // *Advanced Materials Research.– Trans Tech Publications*, 2014.– Vol.1040.– P.309–313.
4. K. Hayashi et al., *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2017.– 3(1).– P.95–105.

SYNTHESIS OF LACTIC ESTERS

Y.B. Lugovskaya, Y.E. Poharukova

Scientific supervisor – PhD, Associate Professor V.T. Novikov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, julka250393@mail.ru

Nowadays production of lactic esters is one of the challenges in the modern organic chemistry. The esters form a part of essential oils composition specifying their pleasant smell [1], they are used in food and perfumery industry [2]. The esters include a lot of biologically important substances and medications [3]. The most promising esters application results their usage as plasticizers for medical materials production based on polylactide.

Lactic esters are synthesized via the following methods:

1. Esterification of lactic acid with alcohol in the presence of acidic catalyst. Para-toluene sulfonic acid, boric, phosphoric, sulphuric and other acids are used as a catalyst to increase a reaction rate of esterification without affecting an equilibrium state.

To change the equilibrium state and to enhance the yield of esters the following methods are used:

- The use of one of the starting materials in excess. Usually, the concentration of more accessible reagent – an alcohol is increased.
- The ether or water removal forming in situ. For a low-boiling ester synthesis the ester is driven off in situ. For a high-boiling ester synthesis it is preferable to drive off a water in situ. The water is driven off in the form of azeotropic mixture with the vapor of the corresponding alcohol.

It is undesirable to use the 98% of lactic acid as the initial product because its presence in the concentration process leads to a partial lactonization [4].

2. Alcoholysis of polylactic acid. It is very similar to the hydrolysis reaction, only with the alcohol as a substitute for the water. Since the reaction

is catalytic, sodium alkoxide, sodium hydroxide and potassium carbonate are used as catalysts.

The first problem of using this method is a relatively low yield of a target product. Moreover, an additional catalyst purification stage is required to eliminate a residue.

3. Esters synthesis from alpha-halogen derivatives of lactic acid. This method is unprofitable, as it requires a high operation costs and complex equipment [5].

As it was presented above, the lactic ester synthetic roots have a number of limitations. In view of this, an improve of existing methods or a search of new techniques is of particular relevance nowadays. This article presents the advanced isopropyl and butyl lactic esters synthetic procedure.

The process is based on esterification reaction of lactic acid with the corresponding alcohol in the presence of acid catalyst.

A solution of 80% L-lactic acid (M.C.D Import&ExportGmbH., Germany) [6, 7], isopropyl or butyl alcohol were chosen as raw materials. Benzene or butyl acetate performed a role of solvent, whereas sulfuric acid acted as a catalyst.

The simple distillation unit was used for ester synthesis during 10–16 hours with the stage of triple mixture removal (the solvent – corresponding alcohol – water) and binary mixture (alcohol – solvent). Calcium carbonate or sodium bicarbonate were additionally introduced into the mixture to remove the excess of alcohol and solvent. The flask content was filtered, the obtained filtrate was distilled.

The isopropyl ester of lactic acid was distilled in the temperature range of 75–80°C, resulting in 25–30% of product yield. As for the butyl ester,

it was distilled in the temperature range of 187–188 °C. The yield of corresponding product reached 30–35%.

References

1. Bogomolova I.V., Makarikhina S.S. *Organic chemistry*.– M.: Flinta, 2013.– 365p.
2. Kawashima N et al. // *Jap. Polym. SCI. I Tekhnol.*, 2005.– Vol.62.– №6.– P.233–241.
3. Pang, X., Zhuang X., Tang J., Chen X. Pang // *Biotechnol. J.*, 2010.– Vol.5.– P.1125–1136.
4. Pat. 923095, Int. CL. 2863614/04. *A method of producing esters of lactic acid / Kamalyan, K. S., Avagyan T.G.*– date of the patent. 27.06.1995.
5. Pat. 2302618 / 2480586, USA, Int. CL. A61B5/0408. *The preparation of organic esters / Preparation of alpha-alkoxy acids and esters / Donald. I. Loder; Wilmington.*– The date of the patent. 19.01.1973.
6. Yarkova A.V., Novikov V.T., Shkarin A.A., Poharukov Y.E., et al. // *Universities. Chemistry and Chemical technology*, 2014.– Vol.57.– №11.– P.66–68.
7. Yarkova A.V., Shkarin A.A., Zinovyeva A.L., Novikov V.T. // *Bulletin of the Tomsk state University. Chemistry*, 2015.– Vol.1.– P.65–71.

EVALUATION OF CATALYST DEACTIVATION DEGREE AT THE INDUSTRIAL DEWAXING UNITS USING THE METHOD OF MATHEMATICAL MODELLING

A.S. Lutsenko, N.S. Belinskaya, E.V. Frantsina
Scientific supervisor – DSc, professor E.D. Ivanchina
Linguistic advisor – PhD, Assistant lecturer N.S. Belinskaya

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin avenue 30, Lutsenko_A_S@mail.ru

The actual problem of catalytic hydrodewaxing, as well as other catalytic processes, is to increase the operation life of the catalyst. This problem absorbs up to 90% of all funds for development and exploitation. The technology and design of catalytic processes are completely dictated by the problem of the catalytic deactivation. These include processes such as cracking, isomerization, all processes of dehydrogenation, hydrotreating, etc. [1]. Reducing the activity of the catalyst is equivalent to reducing the capacity of unit. Reducing selectivity of catalyst is equivalent to over-consumption of raw materials and energy and it is equivalent to reducing the quality of the target product.

In this study, the degree of deactivation of identical catalysts (HYDEX-G, extrudate shape 2.5 mm) of two hydrodewaxing units was compared using mathematical model [2]. The following abbreviations were introduced: U1 is the hydrodewaxing unit of the Ltd “KINEF”; U2 is the hydrodewaxing unit of OJSC “ANPZ VNK”. For the research, the following data was used: technical characteristics of reactors, industrial operating data of units, data characterizing the quality of raw materials and products (group and fractional compositions, raw

In addition, IR-spectra of the obtained products were carried out using infrared spectroscopy (IR - Fourier spectrometer «SIMENS FT-801»).

and product densities, sulfur and nitrogen content etc.). The catalyst deactivation study was carried out during the operation of the units from 06.10.16 to 25.01.2017.

The total volume of processed raw materials of U1 and U2 for the period is 685 and 700 thousand m³ respectively (Table 1). The raw materials processed at U1 are heavier and, probably, the deactivation rate of the U1 catalyst should be higher. However, in fact, during the testing period of oper-

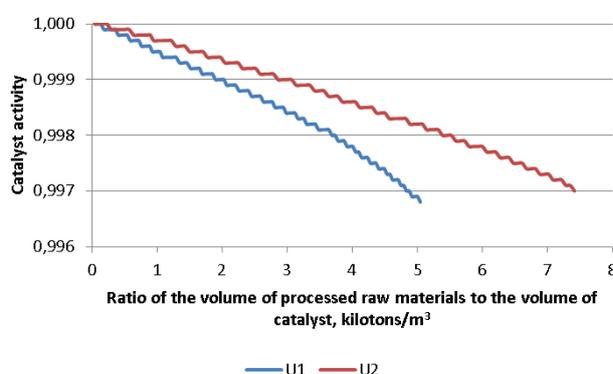


Fig. 1. The graph of the dependence of the activity of the catalyst on the volume of raw materials processed by the 1 m³ of volume of the catalyst

Table 1. Performance characteristics of dewaxing units

Unit	U1	U2
The volume of raw materials, m ³	684602.4	699518.4
Raw materials consumption, m ³ /h (average value)	254.7	260.2
Catalyst volume, m ³	115	80
Average value of raw material density, kg/m ³	847.1	847.7
The average sulfur content, % (in raw materials)	0.851	0.255
The average nitrogen content, ppm (in raw materials)	164.2	61.01
Initial boiling point of fraction, °C (average value)	213	197
Boiling point 50%, °C (average value)	287	270
Boiling point 96%, °C (average value)	372	336

ation of the units, the process temperature was increased by 5 °C in both installations.

To compare the deactivation degree of the processes were reduced to one initial conditions using the mathematical model, for which the activity of the catalyst was $A=1$.

The change in the activity of the catalyst depending on the weight of the processed raw material by the 1 m³ volume of the catalyst is shown in Figure 1. It can be concluded from the dependences that the deactivation rate of the catalyst of the U1 is, as expected, slightly higher than at the U2. This

is due to the fact that the raw material of the U1 is heavier, more sulfurous, characterized by a greater proportion of nitrogen-containing hydrocarbons, which increase the rate of the catalyst deactivation. In addition, at the end of the period the deactivation degree is only slightly higher at the U2.

At approximately the same degree of deactivation in the unit U2 (in terms of the volume of raw material recycled by the 1 m³ of the catalyst) were proceed 1.5 times more raw materials, then by the unit U1.

References

1. Ostrovskiy N.M. // *Kinetics and catalysis*, 2005.– Issue 5.– P.737–748.
2. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Frantsina E.V., Silko G.Y. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2014.– Vol.21.– Issue 1.– P.1–7.

SYNTHESIS OF OXIDIZING REAGENTS BASED ON 2-IODOBENZENESULFONIC ACID

I.A. Mironova

Scientific supervisor – R. Y. Yusubova, PhD in Chemistry

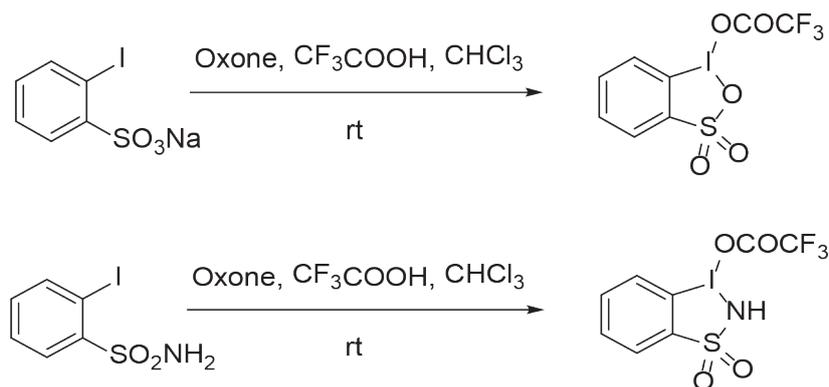
*Department of Biotechnology and Organic Chemistry
National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenina Av. 30, iam6@tpu.ru*

Intensive study of hypervalent iodine derivatives has led to the creation of many reagents based on it, which have different properties, and each of them has its advantages and disadvantages and, therefore, they attract close attention [1–3]. Most of them are eco-friendly and versatile reagents for various synthetically important oxidative transformations [4]. Polyvalent iodine (V) compounds are particularly useful, they are selective oxidants commonly used in the synthesis of natural products [1–4]. However, some of them have significant drawbacks. For instance, 2-iodoxybenzoic acid (IBX) is

employed in organic synthesis as highly effective and mild oxidant, but it has low solubility in the most organic solvents except DMSO and has potentially explosive properties [1, 2].

Another representative of cyclic iodylarenes is Dess-Martin Periodinane (DMP) has gained a status of a reagent of choice for selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds, especially in complex molecules containing other sensitive functional groups [5]. However, Dess-Martin reagent is less stable and more expensive than IBX.

Ishihara and coworkers researched thia analog



Scheme 1.

of IBX (2-iodoxybenzenesulfonic acid – IBS) [6]. IBS can be used as an extremely active catalyst for selective oxidation of alcohols using Oxone as stoichiometric oxidant. However, 2-iodoxybenzenesulfonic acid is extremely difficult to obtain because of high solubility in water: 2-iodoxybenzenesulfonic acid is vastly contaminated with inorganic impurities.

Also five-membered heterocycles with iodine (III) in the ring are important cyclic λ^3 -iodanes. For example, benziodoxoles and benziodazoles are widely applied as reagents of various oxidizing functionalization due to which such functional groups as –F, –Br, –N₃, –CF₃, –OOR и –CN can be entered to organic compounds [7].

References

1. Zhdankin V.V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– 468p.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. *Chemistry of Polyvalent Iodine* // *Chem. Rev.*, 2008.– 108.– 5299–5358.
3. *Hypervalent Iodine Chemistry*, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003.– 1–4.
4. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. // *Curr. Org. Synth.*, 2012.– Vol.9.– 247–272.
5. Dess D.B., Wilson S.R., Martin J.C. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1993.– 115.– 2488–2495.
6. Uyanik M., Akakura M., Ishihara K. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009.– Vol.131.– 251–262.
7. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016.– Vol.116.– №5.– 3328–3435.

We proposed an enhanced method for IBS preparation without use of organic solvents that can lead to side-reactions. It lets to extract IBS with minimal quantities of inorganic impurities and for the first time to carry out X-ray diffraction.

In addition, we present a new procedure for benziodothioles and benziodothiazoles preparation in trifluoroacetic acid with use of Oxone as oxidant.

Both reagents were obtained for the first time, and subsequently their preparative possibilities will be investigated.

Acknowledgments. This work was supported by a research grant from the Russian Foundation for Basic Research (project 16-53-10046 KO_a).

DESIGN OF EXPERIMENTS AS AN INSTRUMENT FOR DEVELOPMENT OF CERAMICS WITH TAILORED PROPERTIES

E.E. Nazarov, O.I. Rodimov, N.A. Makarov, M.A. Vartanyan

Scientific advisor – DrSci, Professor N. A. Makarov

Language expert – PhD, Associate Professor M. A. Vartanyan

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

125047, Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9, council@muctr.ru

In past decades design of experiments and simulation analysis have been recognised as powerful tools for resource efficiency improvement in various areas of technics and technology, especially for energy-consuming industries such as ceramics production. Silicon carbide ceramics is widely used for structural applications, yet production of such materials invokes high temperatures and sintering aids, thus it becomes an important task to carefully adjust ceramics compositions and methods of manufacturing.

Promising sintering aids for SiC including both oxide and non-oxide systems [1, 2] have recently been extended to metals and alloys, Invar-type precision alloys in particular [3, 4, 5]. The present paper discusses the correlation between mechanical behaviour (dependent variable, calculated as single contact strength) and process parameters (independent variables), namely green body pressure value (X_1), ceramics firing temperature (X_2), and sintering aid content (X_3) and preparation technique (dry or wet ball-milling, X_4) for SiC-based compositions with ferrous metal dopants corresponding to NILO and Kovar alloys respectively.

The research was carried out within the framework of a full-factor experiment where the amount of experiments was calculated as $n=2^m$ (where m – number of independent variables), under given conditions $n=16$, and each independent variable had only two possible values (maximum +1 and minimum –1, semi-quantative in case of X_4). Based on reference data [1–3], input process parameter values were selected (see Table).

Table 1.

Input parameter	Value	
	Minimum	Maximum
Green body pressure value, MPa	100	150
Firing temperature, °C	1500	1550
Sintering aid content, wt. %	10	15
Sintering aid preparation method	Dry	Wet

Sintering aids were prepared from fine metal powders in a planetary ball mill with CCl_4 as a media for wet milling to suppress any possible chemical interaction on powder surface. Experimental batches were made by dry mixing of commercially available SiC with pre-fabricated metal compositions. Test samples were shaped by cold uniaxial pressing with paraffin as binder and fired in air using sealed double-layer containers stoked with graphite to avoid oxidation. Single contact strength was calculated for each sample from 3-point bending test results.

Assuming a complex nature of the studied relationships, experimental data were processed by regression analysis methods, and the following regression models for SiC-NILO and SiC-Kovar ceramics under given conditions were constructed:

for SiC-NILO ceramics:

$$y = 0,403 - 0,043X_1 - 0,121X_2;$$

for SiC-Kovar ceramics:

$$y = 0,34 - 0,134X_2 + 0,128X_3 + 0,04X_4,$$

where X_1 – green body pressure value, X_2 – ceramics firing temperature, X_3 – sintering aid content, and X_4 – sintering aid preparation technique. Both models passed F -test goodness check successfully ($F_{\text{calc}} = 1,15 < F_{\text{table}} = 2,45$ and $F_{\text{calc}} = 1,15 < F_{\text{table}} = 2,39$ respectively).

Despite seeming similarity the investigated systems presented completely different responses. Significant variables (sorted by relevance) for SiC-Kovar ceramics were firing temperature, sintering aid content and preparation technique, the system being most sensitive towards changes in the first two parameters. For SiC-NILO ceramics those were firing temperature and green body pressure value, while variations attributed to the sintering aid showed no effect on the sample properties.

Thus, implementing design of experiments procedures in the process of SiC-based ceramics development made it possible to reduce experimental testing especially at high temperatures. The use of simulation analysis formed the ground for drafting

SiC-based ceramics composition and a method for production thereof.

This research was carried out under financial

support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of State order, contract № 10.6309.2017/BCh.

References

1. Makarov N.A., Zhukov D.Yu., Vartanyan M.A., Lemeshev D.O., Nazarov E.E. (Russian) // *Steklo i Keramika*, 2016.– №12.– P.18–22.
2. Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Udalov Yu.P. (Russian) // *Izvestiya VUZ. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*, 2016.– №4.– P.41–50.
3. G.W. Liu, M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone // *Ceramics International*, 2010.– Vol.36.– Issue 4.– P.1177–1188.
4. O. Maillart, F. Hodaj, V. Chaumat, N. Eustathopoulos // *Materials Science and Engineering A*, 2008.– Vol.495.– Issues 1–2.– P.174–180.
5. Rodimov O.I., Makarov N.A. (Russian) // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2016.– Vol.30.– №7(176).– P.96–97.

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING TAKING INTO ACCOUNT THE IRREVERSIBILITY CRITERION OF REACTIONS

G.Y. Nazarova, T.A. Shafran, V.I. Stebeneva, Ch.S. Protsenko
Scientific supervisor – Prof. Dr.-Ing.E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, silko@tpu.ru

Currently, the development of secondary refining processes for increasing the refining depth and production of high-octane motor fuels is typical for oil refining industry. Computer modeling of chemical-engineering processes is one of the effective methods for studying of the complex systems. Improving the efficiency of the oil refining units and the optimization of technological modes is possible to be carried out using mathematical modeling method.

The majority of mathematical models of oil refining and petrochemistry processes are built on the basis of equations describing the kinetics of chemical conversions in reactor. However, the specificity of hydrocarbons conversions of petroleum feedstock in the forward and reverse directions is not fully taken into account many models. It reduces the accuracy of calculations and the efficiency of the mathematical model application.

The aim of research is the development of the catalytic cracking mathematical model taking into account the reversibility of reaction in the height of riser.

According to [1] the correct criterion of thermodynamic irreversibility of some stage in the chain of chemical transformations is the significant change in the chemical potential during the conversion of the reactants corresponding to this stage:

$$A_{ij} = -\Delta_r G_{ij} = \mu_i - \mu_j > RT$$

here A_{ij} – chemical attraction J/mol; $\Delta_r G_{ij}$ – Gibbs energy change, J/mol; R – gas constant, J/(K • mol); T – current temperature of process, K.

This approach allows to take into account the direction reactions at current time depending on the current concentrations and technological mode. Figure 1 shows the chart for implementation of this approach at the mathematical modeling of the catalytic cracking.

Thus, the values of the Gibbs energy change of the reactions calculated using quantum-chemistry methods were used for determination of thermodynamic reversibility of the catalytic cracking reactions at the initial time (an average initial temperature of reaction is 848 K). According to [1] only the isomerization reactions of paraffins are reversible at the initial temperature of reaction.

Furthermore, the chemical attraction is determined depending on the current concentrations of reactants and current temperature in riser. If the condition is satisfied, the reaction is irreversible (the reaction rate constant of the reverse reaction is $k_{-j}=0$) and vice versa, if the reaction is reversible, the reaction rate constant is determined by the expression $k_{-j} = k_j / \exp(A_{ij}/RT)$.

The calculation on the model shows that the isomerization of paraffins ($A_{ij} = -14.01$ kJ/mol)

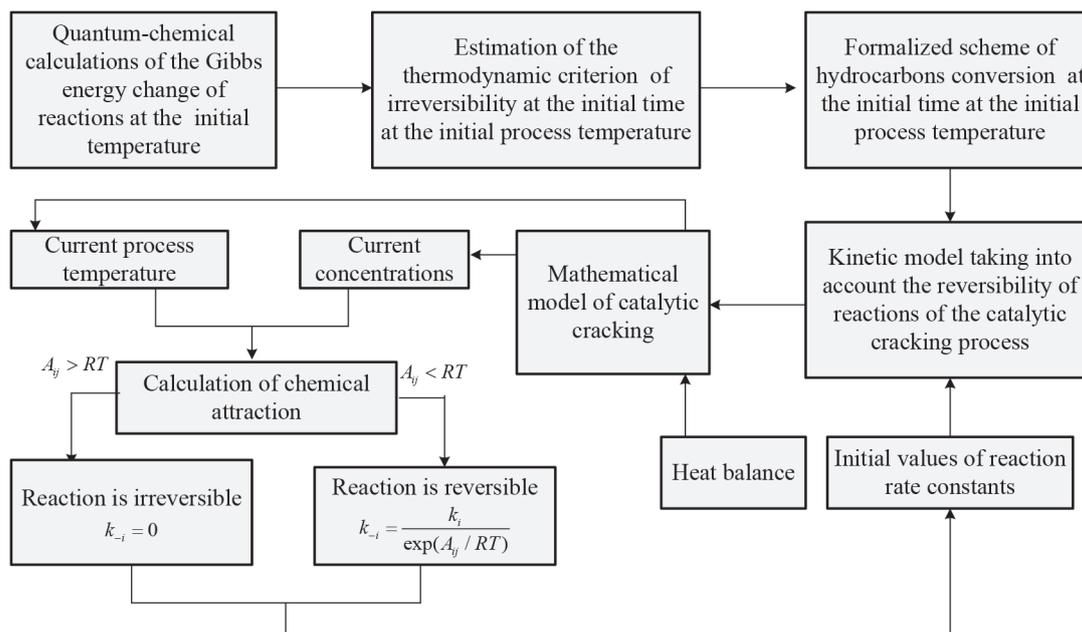


Fig. 1. The chart for implementation of this approach at the mathematical modeling of the catalytic cracking

and cyclization of olefins with hydrogen transfer ($A_{ij} = 4.62$ kJ/mol) are reversible at the process temperature 794 K during the processing of vacuum distillate with saturated to aromatic ratio 1.88 unit and reaction temperature range is 848–794 K. In addition, the reversibility of cracking olefins take into

account as the direct reaction of olefins aromatization in formalized scheme of hydrocarbon conversion due to the high reactivity of olefins according to the classical concepts of the catalytic cracking [2] and results of the quantum chemical calculation ($\Delta G = -92.2$ kJ/mol).

References

1. Parmon V.N. *Thermodynamics of nonequilibrium processes for chemists. Dolgoprudny: Intellect, 2015.*– 472p.
2. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Technology of oil refining. Destructive processes. Part two.*– M.: Kolos, 2008.– 334p.

COMPARATIVE EVALUATION OF DIFFERENT RADICAL INITIATORS, USED FOR PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMERS, BASED ON ATACTIC POLYPROPYLENE

M.S. Polonskiy, V.A. Zhelnorovich, R.A. Kotomkin
Scientific Supervisor – Docent, Candidate of chemical Sciences O.V. Rotar

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, tpu@tpu.ru

Introduction. Nowadays the demand for production of polypropylene is extremely high in the world. Polypropylene takes the 3rd place by volume of consumption now, and this number has increased from 200 to 1200 thousand tons per year in Russia in 2000–2015. It's obvious that the need of this polymer will keep growing, therefore the technologies of production should be developed and the volume of it ought to be increased.

Relevance. Polypropylene is most commonly produced by propylene polymerization in presence

of the Ziegler–Natta catalyst [1, 2], yet at the end of the chemical process 2–3% of the final product is an atactic polypropylene (abbreviated APP). This material has much lower quality in comparison with the isotactic polypropylene; therefore it isn't used in industry and is commonly utilized. A hypothesis was made [3] that a modification of APP with different graft copolymers could improve its characteristics and makes it suitable for using in industry. This approach might also contribute to a solution of economic and ecological questions in the subject of

propylene production's waste.

Purpose. The selection of comonomer (styrene, dicyclopentadiene, abbreviated DCPD) for a graft copolymerization with APP, which will produce the product with better characteristics in comparison with APP. The selection of initiator (azoisobutyronitrile, abbreviated AIBN; benzoyl peroxide or BPO; potassium peroxydisulfate or KPS), which will give the highest practical product yield of the copolymer of the best quality.

Method. The radical copolymerization was processed in the heptane solution at the 80 °C temperature. The solution of APP in heptane and the solution of comonomer and initiator were prepared previously; then they were mixed together in a flask and this mixture was held for three hours. After the end of the reaction received copolymer was swaged in isopropyl alcohol, filtered out and dried firstly in air and then in vacuum. The speciation of graft copolymer was defined by the infrared spectroscopy.

Results. Maximum values of practical product yield depending on types of comonomer and initiator are represented in the table below. According to these results it can be concluded that the highest extent of reaction is reached by using AIBN and BPO with styrene.

In the low concentration area AIBN is not very effective, but the sharp increase of product yield takes place after reaching 5% concentration of AIBN. Then the product yield becomes constant so there's no use of increasing AIBN concentration further. The same tendency is shown in the experi-

Table 1. Maximum values of practical product yield depending on types of comonomer and initiator

Initiator	Comonomer	The highest practical product yield, %
AIBN	Styrene	85
	DCPD	24
KPS	Styrene	30
	DCPD	26
BPO	Styrene	85
	DCPD	26

ment with BPO. At the same time the copolymerization with DCPD has a low product yield with all three initiators.

The styrene copolymerization increases also the softening temperature from 70–90 °C to 105–120 °C, which could be interpreted as the elimination of low resistance to thermo-oxidative and light destruction. The mechanical strength of copolymer's films is also higher than of the film of APP itself.

Conclusion. According to the current day the volume of APP production is about 40 thousand tons per year. The introduction of APP copolymerization into industry seems rational because of the improvement of its physical properties and available data [4] about the positive effect of the addition of APP into bitumen and various coatings. The approach of this kind, as it was already mentioned upwards, could be the solution of an ecological problem and also might become a source of income.

References

1. *Stereoselectivity in Ziegler-Natta polymerization of conjugated dienes. 2. Mechanism for 1, 2 syndiotactic polymerization of diene monomers with high energy s-cis 4 coordination* / Costabile C., Milano G., Cavallo L., Longo P., Guerra G., Zambelli A. // *Polymer*, 2004.– №45.– P.467–485.
2. Dolgoplosk B.A., Tinyakova E.I. *Organometallic catalysis in the processes of polymerization.*– Moscow: «Nauka», 1985.– 534p.
3. Battaerd H.A., Tregear G.W. *Graft copolymers.*– Leningrad: «Khimia», 1970.– 216p.
4. *The application of atactic polypropylene for the improvement of bitumen and asphaltic concrete* / Hochman L.M., Shemonaeva D.S., Steponyan I.V., Titov E.N. // *Car roads*, 1990.– №8.– P.11–13.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMERS AND COPOLYMERS BASED ON N-CARBAMYLMALEIMIDE

V.A. Pylev, V.E. Pavlov, I.A. Kartashov
Scientific supervisor – PhD, Associate Professor L.S. Soroka

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, pylev.vadim@gmail.com

In the modern world, it is impossible to imagine human activities without polymer materials, which are found at every step in technology, health care and everyday life. Every day we come across various plastics, rubbers and synthetic fibers. Polymeric materials have various useful properties: they are highly resistant to aggressive environments; they are good dielectrics and heat insulators. Some polymers have high resistance to low temperatures, others – water-repellent properties.

In addition to an extensive list of advantages, high-molecular compounds also have disadvantages. Many polymers are prone to aging. For example, the process of reducing the chain length and size of the molecules is one of the types of polymer destruction. The process of chain reduction is due to the destruction of carbon bonds and the formation of radicals, which in turn contribute to the further destruction of polymer molecules. Destruction can be caused by mechanical loads, light, heat, water and especially oxygen and ozone.

It is known maleimide derivatives are an important building block in the field of organic synthesis, biochemistry and polymer chemistry [1]. Thermoset polyimides possess thermal stability, good chemical resistance, excellent mechanical properties and good dimensional stability even at high temperatures (300 °C and above). At the same time, they demonstrate high tensile strength. In addition, polyimides are used to produce composite materials reinforced with carbon or glass fibers [2].

The present work is devoted to synthesis of polymers and copolymers based on substituted maleimide, namely N-carbamylmaleimide, as well as the study of the physico-chemical properties of the compounds obtained.

Synthesis of N-carbamylmaleimide was carried out in two stages. In the first step N-carbamylmaleamic acid (maleuric acid) was obtained.

The reaction of maleic anhydride with urea was carried out in glacial acetic acid at 50 °C for 12 hours. The

mixture was allowed to cool and was left overnight at room temperature. The white crystalline product was filtered and washed with glacial acetic acid, and dried at room temperature. The resulting product was recrystallized from hot water.

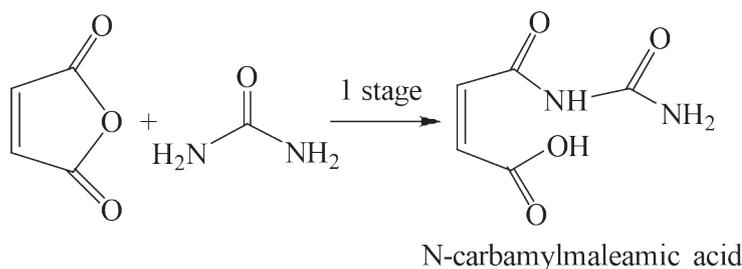
The yield of N-carbamylmaleamic acid 32–39% of theory. The melting point of the purified product is 158.6 °C, which corresponds to the data for N-carbamylmaleamic acid [3].

In the second step, N-carbamylmaleamic acid was cyclized by dehydration of water to form N-carbamylmaleimide.

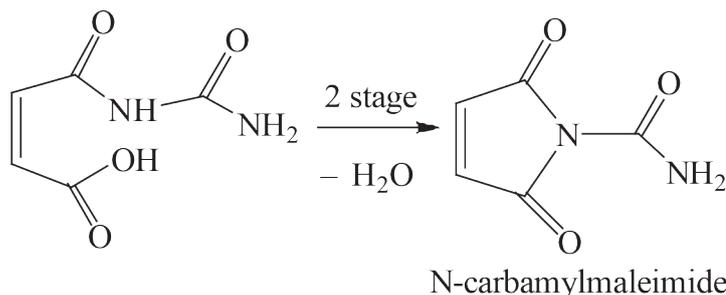
The synthesis was carried out at a temperature of 90–97 °C for 60 minutes. The yield of N-carbamyl maleimide was 30–35% of theory. The resulting product was identified using IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR - spectroscopy.

Radical polymerization of the obtained product was carried out in solution at a temperature of 80 °C for 7 hours and periodically (once per hour) sampled. As an initiator, azobisisobutyronitrile (AIBN) was used in an amount of 3% by weight of the monomer. After the polymerization was complete, the resulting polymer was precipitated in a 5-fold excess of hexane, filtered and dried.

Radical copolymerization is performed in solu-



Scheme 1.



Scheme 2.

tion at a temperature of 80 °C for 7 hours and periodically sampled. Styrene and butylmethacrylate were used as copolymers in an equal molar ratio with the starting monomer. As an initiator, AIBN was used

in an amount of 3 % by weight of the monomer. After the polymerization was completed, the resulting copolymers were precipitated in a 5-fold excess of hexane, filtered and dried.

References

1. Fransis R., Raghavaiah P., Pius K. // *Acta Cryst.*, 2014. – B70. – P.942–947.
2. Bessonov M.I. *Polyimides are a class of heat-resistant polymers.* – L.: Nauka, 1983. – 328p.
3. Palani A., Badea V., Gerasimou E., Nitu S., Csunderlik C., Simon M. // *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011. – Vol.62. – №5. – P.579–581.

MODIFICATION OF NATURAL PETROLEUM ADSORBENT SPHAGNUM DILL

O.V. Rotar, V.G. Rotar, T.A. Gess, A.A. Iskrizhitsky, D.S. Vorobiev

*National Research Tomsk Polytechnic University
634059, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 1, a rotarov@tpu.ru, 2, b sok-070@yandex.*

Oil, consisting of a mixture of aromatic and aliphatic hydrocarbons, does not dissolve in water due to its hydrophobic properties, thus presents an environmental problem in case of emergency oil spills during oil transportation and refining because it degrades slower than water-soluble compounds.

The basic method to respond problems related to oil spills is sorption [1]. When choosing an adsorbent, it is necessary to consider not only its basic characteristics such as oil absorption, water absorption and buoyancy but also the methods of used adsorbent disposal. To respond oil spills, adsorbents shall be both oleophilic and hydrophobic. Synthetic fiber materials, such as polyethelene, polypropelene and atactic oxidized polypropelene, are good adsorbents of hydrocarbons. The adsorbents which combine liophilic and hydrophobic behavior are cellulose containing materials being able to participate in ion-exchange reactions [2]. The paper demonstrates that adsorption is determined by composition, structure and proportion of components. Natural adsorbents despite their diversity are characterized with high water absorption capacity and relatively low oil absorption capacity in comparison with polymer and inorganic adsorbents. The basic approach to increase adsorbent hydrophobicity is to modify cellulose containing adsorbents by treating them with chemicals: sodium hydroxide [3], Fenton's reagent [4], organic acids and acid amides [5], carbonization [6].

This paper studies target-specific modification of peat moss (*Sphagnum*) and the following three properties of the modified material: water absorption capacity, oil absorption capacity and buoyancy.

Experiment

Oil absorption (OA, g/g) and water absorption (WA, g/g): an oil slick of 0.5 to 5 mm thick was created over water surface in a drum with cross-section area of 250 cm. The sorbent was distributed over the oil slick. As the time passed, the sorbent was dewatered by filtering, and the adsorbed oil was extracted from the sorbent using carbon tetrachloride. Gravimetric method was used to determine the amount of the absorbed oil. Residual amount of oil in the water was determined with an IR spectroscopy method at the wavenumber of 2.926 cm⁻¹ and a thin-layer chromatography method.

A gravimetric method evaluating weight difference of the original adsorbent (M) and the water saturated adsorbent (M_1) was used to determine water absorption ($W\%$):

$$W = (M_1 - M) / M \cdot 100,$$

where Peat moss carbonization

A peat moss charge (4 g) was placed into a flask; the flask was closed to prevent the access of air into carbonization zone. The time of burning at the steady-state temperature from 100 to 400 °C was 60 minutes. Coalification degree of the peat moss was defined according to the formula: $R = C_\tau / C_0 \cdot 100\%$, where C_0 and C_τ are the weights of peat moss before and after carbonization process respectively. The difference between coalification degrees was determined as follows: $\Delta R = 100\% - R$.

The main criteria for using an adsorbent to clean water surfaces in nature are its water absorption capacity and buoyancy.

Table 1. Dependence of water absorption of *Sphagnum Dill* (300 °C) on particle size

D, mm	0.14	0.5	1	1.4
W, %	0.67	0.94	1.430	1.560

Table 2. Dependence of oil absorption of *Sphagnum Dill* (T=300 °C) on mesh size

D, mm	0.14	0.5	1	1.4
OA, g/g	15.10	14.40	14.23	13.90

Table 3. Sorbent properties

№	Sorbent material	OA, g/g	WA, g/g	Buoyancy, h
1	PP fiber (21030-16)	4–9.4	0.05	
2	Spilcorb (Canada)	3.96–8	1.6–2.0	48
3	<i>Sphagnum Dill</i> (original)	5.8	3.1–4.2	96
4	Acetylated peat moss	7.60–8	1.8–2	120
5	Carbonized peat moss (200 °C)	8.23–9	1.5–1.7	170
6	Carbonized peat moss (300 °C)	14.2–15.7	1.3–1.5	146
7	Activated charcoal	10.75	4.5–5.0	48

Oil absorption, OA (g/g), was determined to evaluate the maximum amount of adsorbed hydrocarbons.

Adsorption capacity of different types of moss and synthetic polypropylene (PP) fiber sorbent is compared in Table 3.

Carbonized *Sphagnum Dill* was found to be similar to Canadian peat mosses Nature Corby and Spilcorb in terms of oil absorption and superior to them in terms of buoyancy.

Hydrophobic materials are considered to be the most efficient adsorbents for organic compounds from water solutions, as their adsorption based mainly on the dispersion force. In comparison with the original moss, carbonized and acetylated peat mosses feature high oil absorption capacity, low water absorption and higher buoyancy. Oil and water adsorptive capacities of sorbents were found to be dependent on their porosity.

References

1. Francois Xavier Merlin, Pascale Le Guerroue. *Use of Sorbents for Spill Response, France, 2009.*– P.52.
2. F. Berne, I. Gordonier *Eputation dese annx residuares de raffinage. Institut Francais du petrole et des Moteurs. Editions technip. Paris. 1997.*
3. Bilkey Peter C. *Ag Research International, Ins. Water-and oil-absorbent medium comprising milled sphagnum, sphagnum moss. and/or sphagnum peat. Пат. 6890651 США 11.04.2003.*
4. Argun M.E. *Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal / M.E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, M. Guru // Bioresour. Technol., 2008.– Vol.99(18).– P.8691p8698.*
5. Abdel-Aal S.R. *The use of wood pulp and radiation modified starch in wastewater treatment / S.R. Abdel-Aal, Y. Gad, A.M. Dessouki // J. Appl. Polym. Sci., 2006.– Vol.99.– P.2460–2469.*

EFFECT OF SOLUTION ULTRAVIOLET RADIATION ON THE PROCESS OF HYDROGEN ELECTROOXIDATION OF ELECTROLYTIC RESIDUE WITH PALLADIUM

Z.K. Sabitova

Scientific supervisor – Doctor of Philosophy in Chemistry, professor N.A. Kolpakova

Linguistic advisor – PHD in Philology, associate professor A.A. Syskina

Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, zhamilya_sabitova@mail.ru

Solid solution is a homogeneous system in which one component's atoms are arranged in a crystal lattice of another component. Hydrogen-palladium solid solution is a specific system. It is connected with the ability of palladium to dissolve a huge amount of hydrogen (palladium is able to absorb 734 times the volume of hydrogen at 30 °C) [1].

UV radiation of solutions with a wavelength of 200–300 nm has been used for the voltammetry methods of the analysis to deactivate oxygen in the solutions in the process of electrolytic process. The goal of this research was to study the effect of UV radiation on the process of electrooxidation of hydrogen absorbed by palladium in the process of electroconcentration of palladium and forming a solid solution with it.

Fig. 1 shows the voltammetric curves of electrooxidation of hydrogen-palladium residue.

This hydrogen-palladium residue is precipitated out of 1 M HCl solution on the surface of the graphite electrode at a potential of electrolytic process of $-0,8$ V.

In the field of potentials from $-0,1$ to $-0,2$ V electrooxidation of molecular hydrogen adsorbed on the palladium residues occurs; in the field of potentials from $0,3$ to $0,4$ V joint electrooxidation of palladium and hydrogen absorbed by palladium occurs [2].

With increasing content of palladium in the electrolytic residue the current of anodic peak of molecular hydrogen electrooxidation adsorbed by palladium and the current of anodic peak of palladium electrooxidation and atomic hydrogen from electrolytic palladium-hydrogen residue increase.

At the same time the potential of uniform electrooxidation peak of palladium and hydrogen from palladium-hydrogen solid solution is displaced to the cathodic area of the potentials.

Absorption of hydrogen by palladium changes

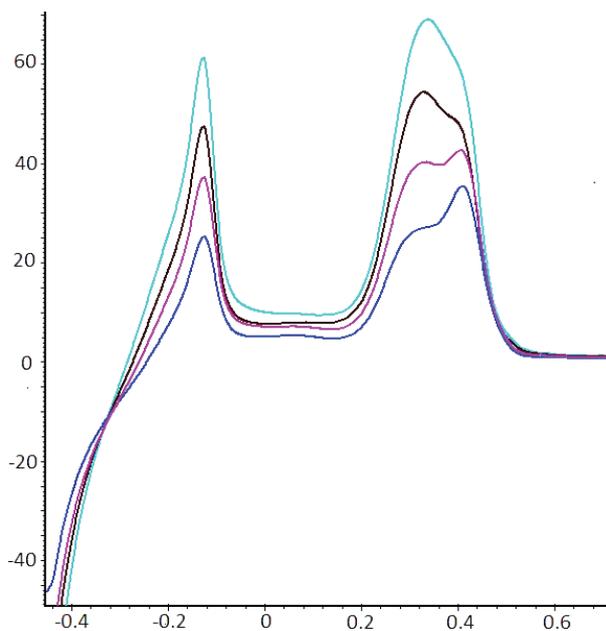


Fig. 1. The voltammetric curves of the palladium-hydrogen residue electrooxidation on the surface of carbon-containing electrode

Media 1 M HCl, $E_e = -0.8$ V, $t_e = 60$ s, $V = 0.06$ V/s, C_{pd} : 1–0.4 mg/l, 2–0.6 mg/l, 3–0.8 mg/l, 4–1 mg/l

the peak of palladium electrooxidation and increases the error of palladium determination with the stripping voltammetry method.

It has been established that in the process of ultraviolet radiation of solution hydrogen leaves the palladium crystal lattice and goes into the solution and therefore it doesn't prevent determination of palladium.

Inclusion of UV radiation in the process of palladium electroconcentration allows decreasing the error of palladium determination in the standard samples of copper-nickel ores with the stripping voltammetry method from 30 % to 10 %.

References

1. Zhukov I.I. *Selected Works // M: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1952.– 484p.*
2. Mansurov G.N., Peter O.A. *Electrochemistry of thin metal films // Moscow University Physics Bulletin, 2011.– №4.– P.131–137.*

REACTIONS OF AROMATIC IODINE COMPOUNDS TOWARDS ALKALI AND ALKALINE EARTH METAL TETRAFLUOROBROMATES

M.A. Samakbaeva

Scientific supervisors – Ph.D. in Organic Chemistry, Tomsk Polytechnic University, S.P. Zhuravkov;
Doctor of Chemical Sciences, Professor of Tomsk Polytechnic University, M.S. Yusubov;

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, madina.samakbaeva@yandex.ru*

Introduction. According to sustainable development strategy, the main goal of investigators is to find, create and implement environmentally friendly processes and materials. The organic chemistry of hypervalent iodine compounds is a big possibility to make greener the processes in chemical technology. Hypervalent iodine reagents are used extensively in organic synthesis as efficient and environmentally benign oxidizing reagents whose chemical properties in many aspects are similar to the derivatives of heavy metals [1]. In this paper we consider on (difluoroiodo)arenes. (Difluoroiodo)arenes, ArIF_2 , can be prepared by two general approaches:

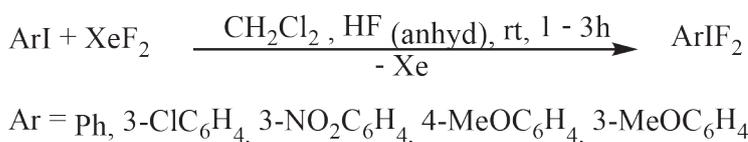
- oxidative addition of fluorine to iodoarenes using powerful fluorinating reagents
- ligand exchange in iodine (III) compounds, such as ArIO or ArICl_2 , using HF or SF_4 as a source of fluoride anions [2].

Various fluorinating reagents have been used for the fluorination of iodoarenes. A very clean and selective, although relatively expensive, procedure for the preparation of (difluoroiodo)arenes is based on the fluorination of iodoarenes with xenon difluoride in dichloromethane in the presence of anhydrous hydrogen fluoride (Scheme 1) [3, 4].

This method works well for the fluorination of iodoarenes with electron-donating or electron-withdrawing substituents; the latter, however, require longer reaction times. (Difluoroiodo)arenes are hygroscopic and highly hydrolyzable compounds, which makes their separation and crystallization extremely difficult [2].

The current work carries out the possibility of safer and more convenient fluorination method de-

velopment, based on reactions of aromatic iodine compounds with alkali and alkaline earth metal tetrafluorobromates. Sobolev V.I, Filimonov V.D. and coworkers described chemical properties of known fluorobromates: KBrF_4 , CsBrF_4 , RbBrF_4 and the recently described $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ in reactions with aromatic compounds and pyridine. They found out strong and selective bromination abilities towards aromatic compounds [5]. However, there is no sys-



Scheme 1. Fluorination of iodoarenes with xenon difluoride

Table 1. Reaction of $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ with hypervalent aromatic compounds

Entry	Substrate	Product
1		
2		
3		
4		
5		
6		

tematic data about reactivity of TFB in fluorination of aromatic compounds.

Methods and materials. As substrates of reactions, we choose following aromatic iodine reagents: Cl-Ph-I, Br-Ph-I, NO₂-Ph-I, CF₃-Ph-I,

SO₃H-Ph-I, COOH-Ph-I. The fluorinating agent is tetrafluorobromate of barium. Tetrafluorobromates of alkali and alkali-earth metals (TFB) are compounds with high fluorinating and brominating ability, they are safer than BF₃ in usage.

References

1. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. *Iodine catalysis: // Resource-Efficient Technologies*, 2015.– 1.49–67.
2. V.V. Zhdankin, *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*, 2014.– Wiley, Chichester, UK.
3. Lazauskaite R., Buika G., Grazulevicius J.V. and Kavaliunas R. // *European Polymer Journal*, 1998.– 34.– 1171.
4. Feng, K., Zang, H., Martin, D., et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998.– 36.– 1667.
5. V.I. Sobolev, V.D. Filimonov, R.V. Ostvald, V.B. Radchenko, I.I. Zherin // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016.– 192.– 120–123.

METHANE FROM INDUSTRIAL WASTES AS FUEL FOR ROCKETS OF THE FUTURE

T.K. Samatov

Scientific adviser – assistant prof. of FTI NR TPU, Ph.D., A.K. Ustyuzhanina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, www.tpu.ru*

One of the basic problems of space exploration is the development of optimal fuel for rockets and space ships suitable for long flights. In this study the choice of the most resource efficient, safe and less expensive fuel is discussed. The most economic ways of getting it are proposed.

As fuel, rockets use both liquid and solid chemical compounds. The fuel efficiency is assessed by the following criteria: availability, density, cost of production and storage, and specific impulse [1]. The first candidate as fuel for rockets is kerosene. It is one of the most widely used fuels after gasoline. It has a relatively high density, is not particularly toxic and not expensive. And most importantly, it has a high specific impulse, which indicates that such a fuel can accelerate the rocket very well. But there is one important problem: high quality kerosene suitable for rockets can be extracted only from certain grades of oil which are very few nowadays. Thus, we have to consider this candidate not optimal.

The next variant is hydrogen. It is a flammable exploding gas with the highest specific impulse of all our candidates in the list. But its low density spoils the great picture: it takes too much volume to carry enough hydrogen to escape from the Earth's atmosphere. The next big problem is its storage temperature. The liquid hydrogen exists only at temperature of –252 to –259 °C, which means that it

will go high storage costs [2].

The third option is heptyl, also known as asymmetric dimethylhydrazine. It has the same properties as kerosene, but it is extremely toxic and dangerous for people and plants. In Soviet times it was widely used but now it can't be used due to its negative characteristics [2].

Thus, the most popular fuels do not meet the criteria of safety and resource efficiency and are not optimal. In this study we propose an alternative fuel for rockets which is more environmentally friendly and economical. It is methane, which was proposed as fuel for the first time in the research works of NPO Energomash named after academician V.P. Glushko, conducted since 1981.

Methane is easily accessible and relatively cheap gas, its density and specific impulse are high enough for both small and large space rockets. The future of space technology is aimed at the multiple use; space ships should be able not only to fly out of the Earth, but also fly back, too, in full force and without damage. In this case, methane could be an optimal fuel as it can be found on the others planets as well as almost on any asteroid which gives the possibility of refueling.

The most important feature of methane is the abundance of ways to get it: by chemical means, from natural gases, and also from industrial wastes.

It is possible to get it at low cost and in the shortest time by extracting it from the total composition of natural gases where the percentage of methane is 70–98 % [3]. But we propose the most efficient way which is also beneficial for the environment – to extract methane from industrial wastes. The proposed technology comprises sorting gases coming out from factories in the form of liquids by condensation. It is similar to the decomposition of oil into its constituent substances in the rectification tower by heating [4]. But our method provides decomposition of gases by condensing. As the temperature of condensation temperature of the gases forming part

of the natural or waste gases is lower than -100°C , it will be more rational to use refrigerants for cooling.

Conclusion

Methane has great prospects as the optimal fuel for the rockets of the future. Perhaps in time the humanity will discover neighboring planets and even become a multi-planetary race, settled on them, using space rockets with methane engines. The today's challenge to achieve it is the development of equipment for collecting methane from different sources including industrial wastes.

References

1. Dmitriev A.S., Koshelev V.A. *Kosmicheskiye dvigateli budushchego [Cosmic engines of the future]*.– M.: Znaniye [Knowledge], 1982.– 64p.– ill.– (Novoye v zhizni, nauke, tekhnike. Ser. «Kosmonavtika, astronomiya»; №3 [New in life, science, engineering, Ser. "Cosmonautics, astronomy", №3]).– 11 k. (in Russian).
2. Nekrasov B.V. *Osnovy obshchey khimii [Fundamentals of General Chemistry]*.– Vol.2.– M., «Khimiya» ["Chemistry"], 1973.– 688p. (in Russian).
3. L'vov M.D. *Bolotnyy gaz ili metan [Swamp gas or methane] // Entsiklopedicheskiy slovar' Brokgauza i Yefrona [Encyclopaedic dictionary of Brockhaus and Efron]: in 86 t. (82 t. and 4 add.)*.– SPb., 1890–1907. (in Russian).
4. Aleksandrov I.A. *Peregonka i rektifikatsiya v neftepererabotke [Distillation and rectification in oil refining]*.– Moscow: «Khimiya» ["Chemistry"], 1981.– 352p. (in Russian).

SYNTHESIS OF MODIFIED AROMATIC PETROLEUM RESINS

E.A. Savrasova, M.V. Starovoyt

Research advisor – PhD, Associate Professor L.I. Bondaletova

Linguist – PhD, Associate Professor O.S. Kukurina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenina 30, kat-21-03@mail.ru, mariyastarovoyt@mail.ru

One of the fundamental treatment processes of raw hydrocarbons is pyrolysis. Liquid by-products are formed up to 20% mass. It is known, to have synthesized petroleum resins (PR) from liquid pyrolysis products is the most rational way to increase the oil refining depth [1].

To improve both of the physico-chemical properties and the range of application PR are modified by different agents: ozone, hydrogen peroxide, maleic acid, etc. [2–4].

The aim of this research was a nitration of petroleum resins of the C_9 fraction, which was produced by “Angarsk Petrochemical Company”.

In this study, 3 types of petroleum resins and their modified products are considered. The samples of petroleum resins were obtained by radical polymerization with thermal ($\text{PRC}_9^{\text{therm}}$) and chemical

(PRC_9^{in}) initiation and ionic ($\text{PRC}_9^{\text{ion}}$) polymerization. Radical polymerized resins were produced by OOO “Omsk-polymer” and ionic polymerized resin was produced by authors.

Ionic polymerization of the C_9 was carried out with the $\text{TiCl}_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ catalyst in a 1 : 1 molar ratio at a temperature of 80°C for 2 hours [5]. TiCl_4 was used in 2% mass of total weight of the C_9 fraction. After polymerization the catalyst complex was deactivated with a 10% excess of propylene oxide.

The modification was abided by the standard procedure for aromatic compounds [6]. Procedure of nitration of 30% resin solution in chloroform was carried out at a temperature of 70°C within 3 hours by two nitrating agents: 1) concentrated nitric acid (product – N-PR); 2) a mixture of concentrated nitric and sulfuric acids in a molar ratio of 1 : 1 (prod-

Table 1. Value of acid (AN) and bromine (BN) numbers of PR_{C9}

PR characteristic	Thermal polymerization		Initiated polymerization		Ionic polymerization	
	AN, mg KOH/g	BN, mg Br ₂ /g	AN, mg KOH/g	BN, mg Br ₂ /g	AN, mg KOH/g	BN, mg Br ₂ /g
PR _{C9}	1.8	42.8	3.9	45.9	2.0	43.0
N-PR _{C9}	22.1	2.2	14.1	3.6	15.4	13.6
NS-PR _{C9}	–	1.9	–	2.1	–	7.6

uct – NS-PR). The nitrating agent was added in an amount of 30% by weight of the resin. The solvent and unreacted products were extracted from the reaction mixture under decreased pressure.

The process was controlled by IR spectroscopy. The appearance of new bands with vibration frequency at 1550–1600 cm⁻¹ region indicates the addition of NO₂-groups in the resin composition.

The process of resin oxidation proceeds simultaneously with nitration, which confirms the increase of signals with absorption band at the areas

of 1030–1050 and 1130–1160 cm⁻¹.

Acid and bromine numbers of the obtained resins were determined by standard titrimetric methods [6]. The results are shown in Table 1.

As a result of the research, sample of PRC₉ion and nitrated petroleum resins were obtained. The appearance of peaks with banding vibration at 1550–1600 cm⁻¹ region and the increasing of values of bromine and acid numbers confirm functionalization at double bonds.

References

1. Lesnyak V.P. // *Chemical problem creating new materials and technologies*, 2008.– P.204–244.
2. Trojan A.A. // *Proceedings Of TPU*, 2009.– 315.– №3.– P.73–77.
3. Slavgorodska O.I. // *Herald of the Kazan University*, 2012.– Vol.21.– №15.– P.123–126.
4. Chernaya N. // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007.– Vol.12.– №80.– P.2169–2173.
5. Vasilyeva E.V. // *Proceedings Of TPU*, 2010.– 316.– №3.– P.82–85.
6. *Guben and methods of organic chemistry.– M.: Leningrad, 1941.– 720p.*

NEW METHOD OF DIARYLIODONIUM SALTS SYNTHESIS BY OXIDIZING REAGENT OXONE

A.E. Shmidt

Research advisor – Ph.D, associate professor O.S. Kukurina
Linguist – Ph.D, associate professor O.S. Kukurina

Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenin av. 30, shmidt_and_1991@mail.ru

Polyvalent iodine reagents found wide application in organic synthesis as environmentally friendly oxidizing reagents, mainly because of its low toxicity, availability, stability on air and humidity resistance. At the same time these substances are an excellent alternative to such heavy metals as lead (IV), tallium (III) and copper (II) [1].

One of the most well characterized polyvalent iodine substances are diaryliodonium salts which have found application as synthetic reagents and biologically active agents.

Simple "one – pot" synthesis of diaryliodonium salts includes treatment of aryl iodide with commercially available oxidizing reagent in the presence of

the substitute arene and the corresponding acid or salt which counter – anion finishes the preparation of target product [2].

For carrying out of above-mentioned process can be used mild, inexpensive, easy to use and environmentally friendly oxidizing reagent which main active component is potassium monopersulphate as the constituting threefold salt with a formula 2KHSO₅ × KHSO₄ × K₂SO₄ (also known as Oxone) [3]. As sources of counter – anions have also been used such inexpensive reagents as KBr and TsOH.

The reaction pathway is shown in the figure 1.

Owing to the good leaving ability of bromide and tosylate groups this diaryliodonium salts are

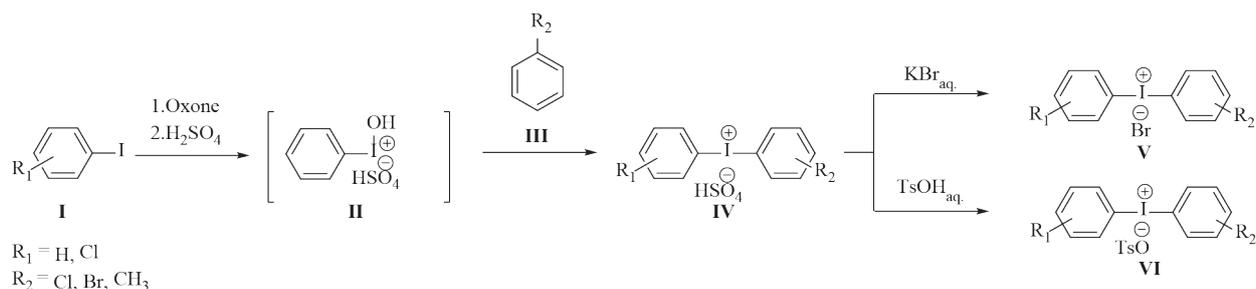
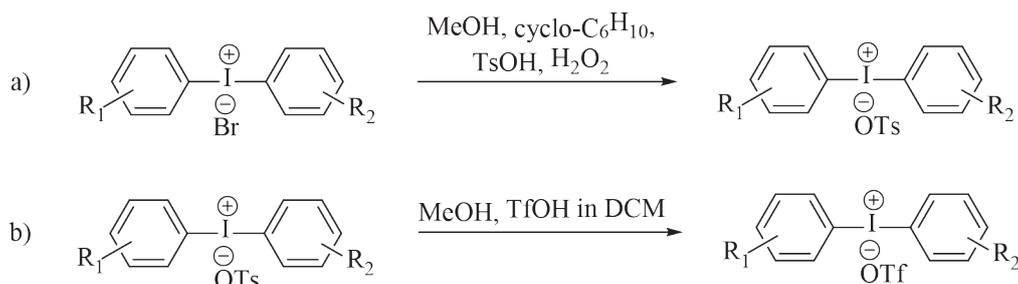


Fig. 1. Scheme of diaryliodonium salts synthesis



Scheme 1.

convenient precursors for preparing of diaryliodonium salts with other counter – ions via oxidative anion metatheses. Thus, we succeeded to obtain diaryliodonium tosylates from the corresponding bromide (a) and diaryliodonium triflate from to-

sylate (b):

The prepared products can find application as initiators for some polymerization processes and also as tracers for positron – emission tomography (PET).

References

1. Zhdankin V.V. // John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
2. Bielawski M., Olofsson B. // Chem. Commun., 2007.– P.2521.
3. Soldatova N., Postnikov P., Kukurina O., Zhdankin V.V., Yoshimura A., Wirth T, Yusubov. M.S. // Chemistry Open Communications, 2016.

EFFICIENCY EVALUATION OF CATALYTIC REFORMING IN THE STUDY OF FEEDSTOCK COMPOSITION WITH THE USE OF MATHEMATICAL MODEL

M.V. Vinidiktova

Scientific advisor – associate professor E.S. Chernyakova

Linguist – assistant lecturer E.S. Khlebnikova

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, vinidiktova95@mail.ru

In this work, the catalytic reforming unit monitoring of one of the refineries in Russia using mathematical modeling was performed. For assessing the quality of feedstock, the feedstock index (1) criterion was defined. After the feedstock composition analysis with a mathematical model, it was revealed that the feedstock index does not allow to assess the influence of the feedstock composition on the reformer operation adequately. Moreover, it cannot give a fairly complete picture of processes taking place in the reactor, as far as it's calculated only on

the basis of total naphthenic and aromatic hydrocarbons content in the feedstock:

$$\text{Feedstock index} = A + 0.85 N, \quad (1)$$

where A and N are the content of aromatic and naphthenic hydrocarbons in hydroprocessed feedstock respectively, % wt.

However, it is known, that the straight-run gasoline fraction, which is the feedstock for the reforming process, is a continuous multicomponent mixture that contains in addition to naphthenic and

Table 1. The technological mode and the plant performance for two studied dates

Characteristic	Date	
	04.02.2016	04.04.2016
Activity, relative units	0.98	
Among of processed feedstock, t	292071	
Inlet temperature, °C	488	
Feedstock Consumption, m ³ /h	156	
The multiplicity of circulation, m ³ /m ³	1315.9	
Hydrogen, % in HCG	84.8	
Degree of isomerization	38	33
Degree of aromatization	22.51	19.38
Aromatic hydrocarbons in the catalyst, % mass.	64.98	62.13
Octane number (RM)	96.3	96.6
Hydrogen yield, %	2.9	2.77
Coke on catalyst, % wt.	1.02	0.84
Reformate Yield, % wt.	91.68	88.17
Paraffins/(Naphtenes+Aromatics) in the feedstock	1.18	1.24
n-Paraffins/iso-Paraffins in the feedstock	0.82	0.73

aromatic, also normal and iso-structure paraffinic hydrocarbons, which inevitably are subjected to transformation as a result of industrial processing.

In the course of the work, the feedstock index coincided for two different dates of the feedstock cycle.

The calculations of the plant performance (octane number, product yield, coke content on the catalyst surface, degree of aromatization and isomerization) also differ significantly for two dates under the same process conditions (catalyst activity, raw material consumption, inlet temperature, etc.) (Table 1).

From Table 2 we can see that for two different dates the octane numbers are slightly different, however, the yield of reformate and coke content on the catalyst surface are different for these process conditions with 3.51 % and 0.18 % wt., respectively. Accordingly, that can be significant at large volumes of industrial feedstock processing, at which it is necessary to adhere both quantity and economic indica-

tors of the obtained product. After all, the smaller product yield with the same feedstock volume and the same process conditions indicates processing inefficiency, and an increase of coke content on the catalyst surface under other equal conditions, can lead to an the catalyst activity reduction acceleration and, accordingly to decrease the regeneration cycle. This, in turn, leads to additional expenses involved in the marketable commodities production.

Thus, the studies above confirm the need of relevance of the processed feedstock composition industrial reformer operation predicting with the use of mathematical model. This, in turn, will provide more complete and accurate data for industrial installations operation both for analytical and prognostic purposes. In addition, careful consideration of the composition will allow selecting the process parameters in which the production of petroleum commodities will be the most economically profitable at minimum cost.

References

1. *Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chekancev N.V., Francina E.V., Sharova E.S. Sozdanie i primeneniye modeliruyushchih sistem kataliticheskikh neftekhimicheskikh processov v promysh-*

lennyh reaktorah // Neftepererabotka i neftekhimiya: nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt informacionnyj sbornik, 2013.– №5.– P.20–26.

Секция 8 | Химическая технология полимерных материалов

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОБЕНТОНИТА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

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 к модификации полимеров наночастицами связан с необходимостью придать им уникальные свойства. В качестве наполнителя зачастую используются наноглины. Наноразмерные частицы глинистых материалов улучшают физико-механические свойства различных видов композиционных материалов. Главной причиной использования глин для наполнения полимеров является их способность к самопроизвольному диспергированию в сочетании с модификацией поверхности некоторыми химическими веществами [1].

Целью представленной работы является исследование влияния концентрации органо-бентонита на физико-механические свойства композиционного материала на основе полидициклопентадиена.

Методика получения образцов. Очистку мономера от продуктов окисления проводили его нагреванием в роторном испарителе с металлическим натрием при 103 °С в течение 4 часов и дальнейшей дистилляцией в два этапа: отгонка в вакууме при 95 °С для удаления низкокипящих примесей, после чего отгоняли чистый дициклопентадиен. К расчетному количеству мономера добавляли 0,2% ингибитора окисления (Irganox 1010+Irgafos 168 в соотношении 1:1 мас.). Затем органо-бентонит перемешивали с мономером на роторном диспергаторе ИКА T18 basic. Для полимеризации использовали рутениевый катализатор Граббса при соотношении катализатор : мономер, равном 1 : 10000 мас. Форму с мономерной композицией выдерживали в течение 30 минут при температуре 80 °С, затем при 120 °С один час, далее в течение одного часа при 180 °С. Из полученных полимерных пластин

вырезали образцы для испытаний на ударную вязкость, изгиб и разрыв.

В результате получены данные, представленные на рис. 1–3, из которых можно оценить связь изменения исследованных физико-механических характеристик материала от концентрации добавленного органо-бентонита.

Ударная вязкость увеличивается с 2,5 до 5,47 кДж/м² (на 119%) при добавлении 5% наполнителя.

Модуль упругости при изгибе при добавлении 5% наноглины возрастает более, чем на 400 мПа (на 22,5%)

Также следует отметить положительное влияние наполнителя на модуль упругости при

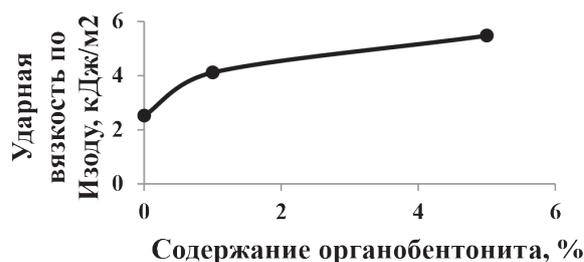


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости композита от концентрации органо-бентонита

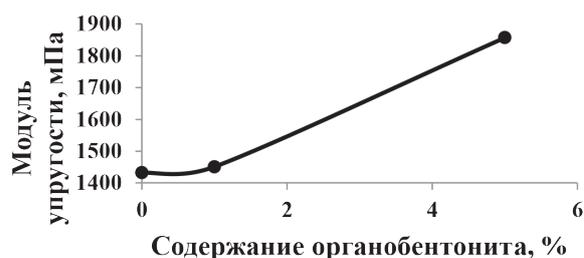


Рис. 2. Зависимость модуля упругости при изгибе композита от концентрации органо-бентонита

разрыве (от 1788 до 1946 мПа).

Из полученных результатов следует, что все физико-механические показатели нанокомпозитов в исследуемом интервале концентраций нанобентонита при заданных условиях полимеризации были улучшены. Очевидно, требуются дальнейшие исследования связи изменения других характеристик нанокомпозита с содержанием органобентонита.

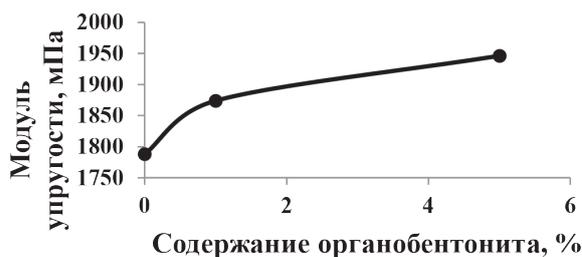


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при разрыве композита от концентрации органобентонита

Список литературы

1. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. *Органоглины. Производство и основные направления ис-*

пользования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика, 2012. – №3. – С.2.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-МЕТИЛАЦЕТАТА

А.Р. Бейсенбаев, 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

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization – ROMP) является распространенным методом для получения различных функциональных полимеров. Развитие данного метода полимеризации привело к тому, что были получены новые полимеры с очень интересными свойствами и применениями. Таким образом были получены полимеры с высокой температурой стеклования, полимеры, используемые в качестве мембранных материалов, полимеры, применяемые в косметических композициях для ухода за волосами, полимеры, используемые для биологической проницаемости клеток [1]. Возможность применения полученных материалов в самых различных отраслях основаны на введении в структуру полимеров определенных функциональных групп, которые могут полностью изменить физико-механические характеристики исходного полимера [2].

В настоящее время особый интерес представляют полимеры на основе норборнена, имеющие в качестве заместителей в 2,3-положениях различные функциональные группы. Определенный интерес среди мономеров приобретают производные норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Наибольший интерес в этой группе мономеров представляют N-замещенные мале-

имида, содержащие различные функциональные группы в структуре, которые могут придать уникальные свойства конечному полимерному материалу [3].

Целью данной работы было синтезировать 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетат, провести полимеризацию полученного мономера и исследовать его свойства.

Синтез мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-метил ацетата проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [4]. Реакция заключалась во взаимодействии эндикового ангидрида и гидрохлорида метилового эфира аминокислотной кислоты в присутствии триэтиламина. Конечный продукт имеет вид прозрачного масла с желтоватым оттенком. Анализ образцов выполнен методом ГХ-МС. На основании полученных масс-спектров была установлена структура полученного продукта и определено соотношение экзо- и эндо- изомеров (95 : 5).

Полимеризацию мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетата проводили методом ROMP.

Используемый катализатор: (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилден)дихлоро(o-N,N-диметиламино-метилфенилметил)рутений. Массовое соотношение

катализатор/мономер = 1 : 10000. Полимеризацию проводили при температуре 70 °С первые 30 минут, затем при 140 °С в течение 1,5 часа. Полученный полимер представляет собой твердый, роговидный материал кремового оттенка.

Для изучения структуры были сняты ИК спектры мономера и полимера и обнаружено, что характерные для мономера полосы поглощения присутствуют и в спектре полимера.

Полученный полимер был проанализирован методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на основании которого была определена температура стеклования

$T_g = 98,8$ °С. Анализ полимера термогравиметрическим методом показал, что в интервале 200–250 °С происходит отщепление функциональной группы, а при температурах свыше 400 °С идет разрушение основной цепи полимера, сопровождающееся активной потерей массы.

Таким образом, был синтезирован 5-норборнен-2,3-дикарбосимид-N-метилацетат, доказана его структура и проведена его ROM-полимеризация. Определена температура стеклования полученного полимера. Термические методы анализа показали, что полимер стабилен на воздухе до 190 °С.

Список литературы

1. Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // *Polymer Chemistry*, 2014. – №52. – P.2477–2501.
2. Adam E. Goetz, Andrew J. Boydston // *Journal of the American Chemical Society*, 2015. – №137. – P.7572–7575.
3. Т.О. Семенова, В.А., О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов / *Успехи в химии и химической технологии*, 2008. – Т.XXII. – №5(85). – С.81.
4. Stefano C.G. Biagini, Stephen M. Bush, Vernon C. Gibson, Luisa Mazzaroi, Michael North, William G. Teasdale, Carol M. Williams, Giuseppe Zagotto and Dora Zamuner // *Tetrahedron*, 1995. – Vol.51. №26. – P.7247–7262.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

И.С. Бердюгина, А.Г. Баннов

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса 20, irina_berdugina@mail.ru

В настоящее время композиты на базе эпоксидных смол широко применяются во многих областях промышленности в качестве клеев, защитных покрытий и электретов. Однако эксплуатация изделий из таких композитов для функциональных применений зачастую осложнена их низкой твердостью, удельной проводимостью и диэлектрической проницаемостью. Улучшить данные показатели можно за счет введения в эпоксидную матрицу наполнителя (металлов, солей, неметаллов). В данной работе в качестве наполнителя предложено использование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [1–2].

В качестве матрицы для всех исследуемых образцов использовалась эпоксидная смола DER-331 (DOW Chemicals Co.) и отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА), взятые в соотношении 6:1. Было проведено исследование влияния количества наполнителя на твердость и электрофизические свойства образцов. Процентное содержание наполнителя (МУНТ) со-

ставляло 0, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, масс. % от веса ЭС. Отверждение всех образцов проводилось при комнатной температуре в течение 24 ч. Измерение твердости производилось на твердомере по методу Шора (Automatic operating stand Shore Model: 902 В) в соответствии с ГОСТ 24621-91 [3].

Было установлено, что полученные значения твердости изменяются в диапазоне от 74–84 единицы по шкале D. Выявлено, что зависимость твердости от содержания наполнителя имеет сложный характер. При увеличении концентрации МУНТ до 0,5 масс. % наблюдается снижение твердости (при 0% – 83,6 H_D , при 0,1% – 80,7 H_D , при 0,5% – 74 H_D), при увеличении содержания МУНТ в диапазоне 1,5–2,5 масс. % происходит увеличение твердости от 77,4 H_D до 82,5 H_D . При концентрации равной 1 масс. % зафиксировано наибольшее значение твердости – 84 единицы. Данное явление связано с равномерностью распределения наполните-

ля по эпоксидной матрице.

Частотные зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости определяли на анализаторе диэлектрических свойств и импеданса HP 4284A Precision LCR meter при комнатной температуре в диапазоне частот 30 Гц–1 МГц.

Полученные значения удельной электрической проводимости изменяются в диапазоне от $1,961 \cdot 10^{-9}$ См/м до $34,81 \cdot 10^{-6}$ См/м. Наибольшее значение удельной проводимости характерно для высоких частот, наименьшие – для низких.

При увеличении концентрации наполнителя наблюдается рост проводимости. Композиты с высоким содержанием наполнителя характеризуются максимальной проводимостью. Так, на частоте 100 кГц для образцов с концентрацией наполнителя 0, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, масс. % значения удельной проводимости соответственно равны $1,646 \cdot 10^{-6}$; $1,303 \cdot 10^{-6}$; $1,854 \cdot 10^{-6}$; $4,389 \cdot 10^{-6}$; $3,951 \cdot 10^{-6}$; $144,3 \cdot 10^{-6}$; $83,44 \cdot 10^{-6}$ См/м.

Диэлектрическая проницаемость эпоксидных композитов напрямую зависит от содержания наполнителя. Для углерод-эпоксидных композитов, наполненных МУНТ, значение ди-

электрической проницаемости с увеличением частоты уменьшается и изменяется в диапазоне от 406 до 6. Так, на частоте 100 кГц для образцов с концентрацией наполнителя 0, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, масс. % значения диэлектрической проницаемости соответственно равны 6; 8; 6; 11; 16; 22; 40.

Проведенный анализ зависимости свойств углерод-эпоксидных композитов показал, что в образцах эпоксидного композита, наполненного МУНТ зависимость значения твердости последнего от количества наполнителя имеет сложный характер, что связано с длиной макромолекул полимера, полярностью, а также с силами взаимного сцепления макромолекул полимера и наполнителя. Электрофизические свойства углерод-эпоксидных композитов в значительной степени зависят концентрации наполнителя.

В дальнейшем планируется исследование влияния типа наполнителя и методики приготовления эпоксидных композитов на их свойства.

Исследования проводились при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (МК-5360.2016.8)

Список литературы

1. *Tibbetts G.G. // Composites Science and Technology, 2007. – Vol.67. – P.1709–1718.*
2. *Cooper C.A. // Composites Science and Technology, 2002. – Vol.62. – P.1105–1112.*
3. *ГОСТ 84621-91. Пластмассы и эбонит.*

Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра. Комитет стандартизации и метрологии СССР Москва, 1991. – 9с.

СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ

В.В. Битт, А.И. Ермилова, О.Б. Ушакова
Научный руководитель – д.х.н. Е.В. Калугина

ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»
119530, Россия, Москва, Очаковское шоссе 18

В настоящее время повышаются требования к эксплуатационным и технологическим характеристикам материалов, используемых в изделиях современной техники. Это, в свою очередь, приводит к разработке высокотехнологичных полимеров, которые работают в широких диапазонах температур.

Доступное сырье, простой синтез и невысокая стоимость позволили развить производство

материалов на основе полифениленсульфида (ПФС). Данный материал высокотехнологичен, обладает повышенными жесткостью и модулем упругости, химически стоек, не растворяется в автомобильном и авиационном топливе, а также во многих химических растворителях при температурах не превышающих 200 °С. ПФС может использоваться в изделиях спецтехники при температуре эксплуатации выше 150 °С.

Недостатками ПФС являются низкая эластичность и ударопрочность. Эти особенности материала не позволяют ему менять пространственную конфигурацию.

Данный недостаток можно устранить путем введения в полифениленсульфид полимерных модификаторов таких, как полиолефины, модифицированные различными функциональными группами.

В работе проведено исследование влияния полимерного модификатора на свойства ПФС. Подготовка композиций на основе полифениленсульфида и полимерного модификатора в количестве от 10 до 30% готовили на лабораторном двухшнековом экструдере Process11 ф. Thermo (Германия).

Получена зависимость вязкости и степени кристалличности от содержания полимерного модификатора.

Определена степень кристалличности композиции на основе ПФС.

При первом цикле «плавление-кристаллизация» происходит снижение степени кристалличности на 35%.

Применение в композиции на основе ПФС полимерного модификатора приводит к сдвигу пика плавления в область более низких температур. При резком охлаждении стренги расплава ПФС на термограмме ДСК появляется пик холодной кристаллизации в области 125–130 °С. При повторном нагревании пик исчезает. При первом нагреве немодифицированного ПФС пик холодной кристаллизации не появляется.

При увеличении содержания полимерного модификатора происходит изменение физико-механических свойств ПФС. Добавление полимерного модификатора не влияет на показатель прочности при растяжении полифениленсульфида. Однако увеличивается деформируемость: относительное удлинение при разрыве возрастает до 60% для композиции ПФС с добавлением 25% полимерного модификатора. Модуль упругости падает при увеличении содержания полимерного модификатора от 10 до 25% с 3000 до 2100 МПа. Растет ударная вязкость от 2,6 кДж/м² для чистого ПФС до 19 кДж/м² для композиции с содержанием полимерного модификатора в количестве 25%.

Изучено влияние изменения температуры на физико-механические характеристики композиций на основе ПФС. Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры имеет экстремальный характер с максимумом при T=200 °С. При данной температуре относительное удлинение составляет почти 240%, что на 210% выше, чем при комнатной температуре. Однако при дальнейшем увеличении температуры удлинение резко падает.

Проведенные исследования показали, что добавление полимерного модификатора значительно улучшает технологические свойства композиций на основе ПФС, повышает эластичность материала, понижает модуль упругости и жесткость, значительно уменьшается хрупкость материала – повышается ударопрочность.

РЕОКИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ НОРБОРНЕН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И НОРБОРНЕНДИКАРБОКСИИМИДОВ

О.О. Брагина

Научный руководитель – младший научный сотрудник Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belovo199696@mail.ru*

В связи с интенсивным развитием катализаторов метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) на основе рутения, стало возможным реализовать синтез многих новых полимеров [1]. Одними из привлекательных мономеров для получения полимеров методом ROMP являются диметилвые эфиры норборнен-дикарбонической кислоты (ДМЭ). Добавление в ДМЭ небольших количеств норборнендикар-

боксиимидов приводит к получению шитых полимеров с высокими прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве конструкционных пластиков. Кинетические данные процесса полимеризации и последующее изменение вязкости системы являются важными параметрами при получении полимеров реакционным литьем под давлением (RIM) и литьевым прессованием полимеров

(RTM) [2]. Область исследований, называемая реокинетикой, направлена на оценку влияния условий эксперимента (температуры реакции, концентрации катализатора, скорости сдвига) на реакцию полимеризации, а также на моделирование и прогнозирование изменения вязкости во времени путем контроля деформации и потока (реологии) изучаемого материала [3].

Диметилвые эфиры норборнен-дикарбоновой кислоты синтезируются по реакции Дильса-Альдера в двух изомерных формах [4], экзо- и эндо-ДМЭ (рисунки 1).

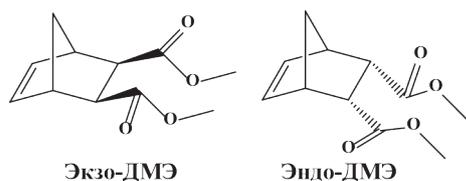


Рис. 1. Изомерные формы ДМЭ

Кинетика полимеризации этих изомеров была изучена ранее и описана в работах [5, 6]. Экспериментальные значения наблюдаемой константы скорости полимеризации для экзо-ДМЭ составила $1,319 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а для эндо-ДМЭ – $0,108 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Проведенные исследования показали, что полимеризация эндо-ДМЭ протекает значительно медленнее, чем экзо-изомера. Лимитирующей стадией процесса полимеризации является стадия иницирования [7]. В работе

[8] изучали кинетику сополимеризации изомеров ДМЭ и показали, что изомеры образуют статистический сополимер, причем экзо-ДМЭ является более активным мономером. Значения констант сополимеризации этих двух изомеров равны $5,6 \pm 0,1$ для экзо- и $0,53 \pm 0,04$ для эндо-ДМЭ.

В данной работе изучали процесс сополимеризации смеси экзо- и эндо-ДМЭ с экзо,экзо-N,N'-бутилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимидом) (exo-C4D). Сономер exo-C4D добавляли от 0,5 до 2,5 мол.%. Сополимеризацию проводили в растворе толуола. Массовая доля мономера в толуоле составляла 15 мас.%. Для определения кинетических параметров процесс проводили при различных температурах и концентрации катализатора. Сравнение кинетических параметров сополимеризации ДМЭ с exo-C4D показало, что с повышением температуры процесса наблюдаемые константы скорости сополимеризации увеличиваются. Энергия активации, также как и константа скорости, является эффективной и отражает все реакции, протекающие в процессе полимеризации. При добавлении exo-C4D происходит замедление скорости сополимеризации смеси диметилвых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты, что связано с диффузионными ограничениями при образовании сшитых высокомолекулярных полимеров.

Список литературы

1. Schwab P., Grubbs R.H., Ziller J.W. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996.– Vol.118(1).– P.100–110.
2. Kessler M.R., Larin G. E., Bernklau N. // *J. Therm. Analysis and Calorimetry*, 2006.– Vol.85(1).– P.7–12.
3. Cioffi M., Ganzeveld K.J., Hoffmann A.C., Janssen L.P.B.M. // *Polym. Eng. Sci.*, 2002.– Vol.42.– P.595–602.
4. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.
5. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., et al. // *Kinetics and Catalysis*, 2013.– Vol.54.– №4.– P.494–499.
6. Kiselev S.A., Lenev D.A., Lyapkov A.A., et al. // *RSC Advances*, 2016.– Vol.6.– №7.– P.5177–5183.
7. Боженкова Г.С. Дисс. ...канд.хим.наук. Казань: Национальный исследовательский Казанский технологический университет, 2016.– 125с.
8. Ashirov R.V., Zemlyakov D., Lyapkov A.A., et al. // *J. Applied Polymer science*, 2014.– Vol.131.– №8.– P.1–7.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ ЧИСТОТЫ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Д.А. Бурмистров, Ф.А. Байгузин, М.П. Филина

ООО ИВЦ «Инжехим»

420049, Россия, г. Казань, ул. Шаляпина 14/83

Введение

Наиболее распространенным способом получения изобутилена полимеризационной чистоты является гидратация изобутилен содержащей фракции с последующим выделением трет-бутанола (ТБС) и обратной его дегидратацией в мономер. Вторую стадию осуществляют в совмещенном реакционно-ректификационном аппарате, верхняя часть которого заполнена формованным макропористым сульфокатионитом марки КУ-2ФПП, а нижняя выполняет функцию исчерпывающей части ректификационной колонны [1, 2].

В работе [4] было показано, что увеличение производительности промышленных установок может быть достигнуто реорганизацией направления движения потоков сырья и продуктов. В рамках данных исследований изучены особенности формирующегося при протекании целевой реакции в условиях прямоточного движения газовой и жидкой фаз профиля температур для слоев катализаторов КУ-2ФПП, Purolite CT275 и его влияния на производительность катализатора.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования выполнены на проточной установке, реактор которой представляет собой кожухотрубчатый теплообменник с диаметром труб 50 и длиной 1000 мм, в трубном пространстве которого размещался катализатор. Подача сырья осуществлялась дозирующим насосом. Жидкий или испаренный поток подавался в верхнее сечение слоя катализатора, внутри которого по оси труб были установлены гильзы термопар, позволяющие контролировать температуру по высоте слоя катализатора. В сепарационном пространстве, расположенном ниже слоя катализатора, продукты реакции разделялись на жидкую и парогазовую фазы. Жидкие продукты, состоящие в основном из воды и непрореагировавшего ТБС, выводились в емкость сбора кубового продукта. Парогазовая смесь поступала в парциальный

конденсатор, в котором происходило отделение конденсируемой части потока, Жидкость выводилась в установленную на весах емкость, а отсепарированный от капельной жидкости изобутилен через прибор учета газа сбрасывался в атмосферу [3, 4].

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали, что температура реакционной зоны оказывает существенное влияние на конверсию ТБС, при этом диапазон оптимальных температур находится в пределах от 105 °С до 120 °С. Сульфокатионит Purolite CT275, имеющий большую статическую емкость и удельную поверхность, активнее КУ-2ФПП во всем интервале температур. Максимальная конверсия ТБС при 115 °С на Purolite CT275 составила 63,1 % против 55,7%, достигнутых на КУ-2ФПП. При этом увеличение температуры с 85 °С до 115 °С привело к росту степени превращения почти в 2,5 раза для обоих катализаторов. Установленный при 115 °С предел удельной производительности катализатора КУ-2ФПП по изобутилену составил 0,458 кг/кг катализатора, что в 1,5 раза превышает производительность, достигаемую в производственных условиях.

Заключение

Полученные результаты демонстрируют существенную зависимость конверсии ТБС от температуры реакционной зоны, при этом удельная производительность используемого в промышленности сульфокатионита КУ-2ФПП ниже аналогичного показателя для Purolite CT275 во всем диапазоне температур. Таким образом, оптимальным решением по увеличению производительности существующего оборудования представляется применение более активного катализатора Purolite CT275 с одновременным изменением существующей «противоточной» схемы организации процесса на «прямоточную» [4].

Список литературы

1. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. – Уфа: Гилем, 2001. – 384с.
2. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1981. – 224с.
3. Реализация гетерогенных реакционных процессов в масштабах пилотной установки / Д.А. Бурмистров [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та, 2015. – №4. – С.105–109.
4. Перспективы интенсификации процесса получения изобутилена полимеризационной чистоты / Ф.А. Байгузин [и др.] // Химическая промышленность сегодня 2016. – №4. – С.5–12.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕМИКАРБАЗИДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Л.Е. Великоречина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, velikore4ina@yandex.ru

Вечное стремление производить новые материалы является главной движущей силой для инноваций полимерной науки. Дициклопентадиен (ДЦПД) универсальный, перспективный и широко используемый мономер. Он легкодоступен, имеет низкую стоимость, высокую реакционную способность, и склонность к образованию ряда различных макромолекулярных архитектур, в зависимости от используемой каталитической системы. Что делает его очень популярным для промышленности [1–2].

Полимеризация норборненов в зависимости от выбранной каталитической системы может протекать с образованием полимеров с разным строением основной цепи. Метатезисная полимеризация норборненов протекает с раскрытием цикла и с образованием, как правило, полимеров линейного строения.

В настоящее время ассортимент сшивающих агентов недостаточно широк, чтобы удовлетворить всем требованиям потребителей. Сшивка линейных молекул при полимеризации норборненов может повысить эксплуатационные характеристики получаемых полимеров. Добавление подходящих сшивающих агентов с мономерами на основе норборнена оказывает значительное влияние на термические свойства получающихся полимеров. У полинорборненов, синтезированных из замещенных норборненидкарбоксимидов, отмечается высокая термическая стабильность и повышенная плотность [3].

Целью данной работы является получение

новых сшивающих агентов на основе дициклопентадиена и семикарбазида.

Получение сшивающих агентов на основе дициклопентадиена и семикарбазида проводилось по представленной схеме. На первом этапе был получен эндиковый ангидрид реакций малеинового ангидрида и дициклопентадиена.

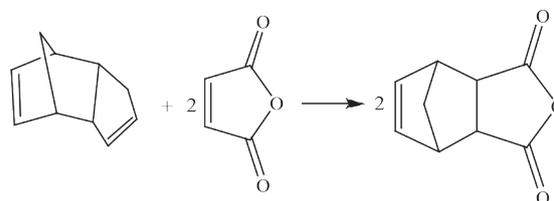


Рис. 1.

Реакция проводилась при температуре 190 °С в течении 2 часов. После этого реакционную массу охлаждали и оставляли на 12 ч. при комнатной температуре. Белый кристаллический продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из хлорбензола. После этого продукт высушивали при 50 °С.

На второй стадии спиртовой раствор эндикового ангидрида смешивали с водным раствором семикарбазида и полученную смесь нагревали до температуры 90 °С при интенсивном перемешивании. Процесс проводили в течении 2,5 часов.

После окончания процесса из реакционной массы по вакуумом отгоняли спирт и воду. К выпавшему остатку добавляли ледяную воду,

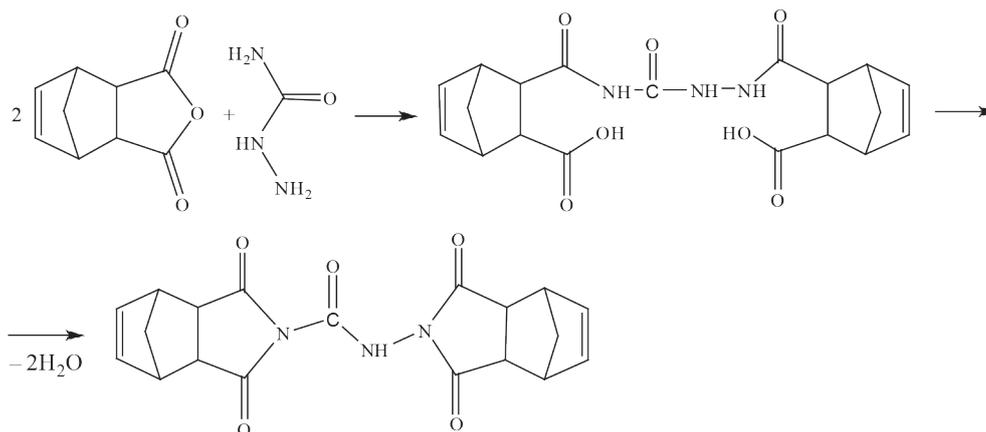


Рис. 2.

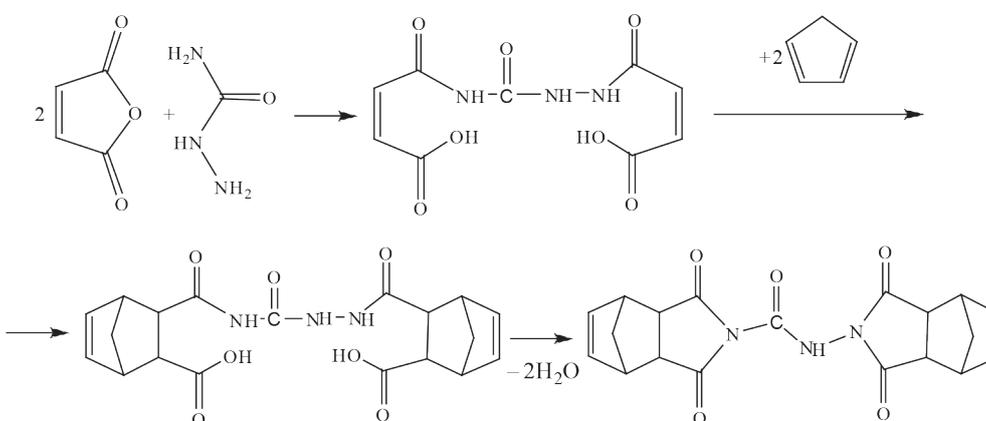


Рис. 3.

выделенные кристаллы отфильтровывали и промываем водой. Полученный продукт высушивали на фильтре и исследовали с использованием ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии.

Описанный продукт можно синтезировать и по альтернативной схеме.

В этом случае на первой стадии получают бис-малеимиды, которые на второй стадии взаимодействуют с циклопентадиеном [4].

Список литературы

1. S. Saha, Y. Ginzburg, I. Rozenberg, O. Iliashvsky, A. Ben-Asuly, N.G. Lemcoff // *Polym. Chem.*, 2016.– Vol. 7.– P.3071–3075.
2. Robert T. Mathers, K. Damodaran, M.G. Rendos, M.S. Lavrich // *Macromolecules*, 2009.– 42.– P.1512–1518.
3. Финкельштейн Е.Ш. и др. // *Успехи химии*, 2011.– 80.– С.362–383.
4. E. Hedaya, R.L. Hinman, S. Theodoropoulos // *J. Org. Chem.*– 31(5).– P.1317–1326.

МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ СОПОЛИМЕРОВ АНИЛИНА С П-АНИЗИДИНОМ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ В ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Я.А. Висурханова, Е.А. Соболева
Научный руководитель – д.х.н. Н.М. Иванова

Институт органического синтеза и углеймии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, yakhashovda@mail.ru

Проведение совместной полимеризации анилина и п-анизида позволяет получить сополимерную основу для металлополимерных композитов с увеличенным количеством функциональных групп по сравнению с полимерами отдельных мономеров и лучшим наполнением её катионами металлов или их микро- и наночастицами для создания эффективных электрокатализаторов.

Синтезы поли(анилин-п-анизида) (ПАни+ПАД) и его металлокомпозитов были проведены по известной методике получения полианилина. Оптимальное соотношение анилина и п-анизида было выбрано 3:1. Медь-, никель- и кобальтсодержащие композиты сополимера ПАни+ПАД были приготовлены введением хлорида металла *in situ* окислительной полимеризации мономеров (окислитель – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) с последующим выпариванием

растворителя (воды). По этой же методике синтезированы биметаллические Ni–Cu-, Co–Cu- и Ni–Co-композиты. Общее соотношение (по весу) два мономера/2MeCl₂ задавалось 1:1, внутреннее соотношение исходно вводимых хлоридов двух металлов составляло 1:1, 1:2, 1:3 и 2:1. Композиты, приготовленные с выпариванием, имеют сравнительно большие массы и менее стабильны в реакционной среде католита, чем композиты, синтезированные без процедуры выпаривания. При этом в них сохраняются все введённые количества металлов (в виде их катионов). Содержание обоих металлов в 1 г композитов приведено в таблице 1.

Электрокаталитическая активность синтезированных моно- и биметаллических ПАни-ПАД-композитов изучена в процессе электрогидрирования п-нитроанилина (п-НА). Основные условия проведения экспериментов:

Таблица 1. Электрокаталитическое гидрирование п-НА на моно- и биметаллических ПАни+ПАД-композитах

Композит	Содержание металлов в 1 г композита		W, мл H ₂ /мин. ($\alpha=0,25$)	α , %	Состав экстрактов	
	Me ₁	Me ₂			п-ФДА, %	п-НА, %
Св-катод	–	–	6,6	89,5	88,4	11,6
ПАни+ПАД+CuCl ₂ (1:1)	0,098		8,7	96,3	100	0
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1:1)	0,095		7,2	88,1	91,2	8,8
ПАни+ПАД+CoCl ₂ (1:1)	0,093		6,0	85,8	95,1	4,9
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,047	0,049	8,0	96,0	100	0
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,031	0,066	7,2	96,0	97,9	2,1
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,023	0,072	7,7	91,0	99,0	1,0
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (2)+CuCl ₂ (1)	0,062	0,032	7,2	91,4	95,3	4,7
ПАни+ПАД+CoCl ₂ (1)+CuCl ₂ (1)	0,046	0,048	7,8	92,9	99,6	0,4
ПАни+ПАД+CoCl ₂ (1)+CuCl ₂ (2)	0,031	0,065	7,5	95,6	99,8	0,2
ПАни+ПАД+CoCl ₂ (1)+CuCl ₂ (3)	0,023	0,072	7,3	90,8	99,2	0,8
ПАни+ПАД+CoCl ₂ (2)+CuCl ₂ (1)	0,062	0,032	7,4	95,0	97,4	2,6
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (1)	0,049	0,049	6,1	86,1	94,2	5,8
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (2)	0,030	0,061	5,6	85,7	94,6	5,4
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (1)+CoCl ₂ (3)	0,022	0,069	6,4	88,6	95,2	4,8
ПАни+ПАД+NiCl ₂ (2)+CoCl ₂ (1)	0,065	0,033	6,2	85,6	97,3	2,7

анод – Pt-сетка, катод – горизонтально расположенная Cu-пластина; католит – 2%-ный раствор NaOH с добавлением этанола (2:1); сила тока 1,5 А, 30 °С; $C_{n\text{-НА}} = 0,066$ моль/л, масса наносимого композита – 1 г).

Как следует из данных таблицы 1, электрохимическое восстановление *n*-НА на Cu-катоде осуществляется со сравнительно высокими значениями скорости процесса и степени его превращения. Электрогидрирование *n*-НА на монометаллических композитах с введёнными солями меди (II) и никеля (II) проходит с более высокими скоростями, чем в электрохимическом процессе. На биметаллических Ni–Cu и Co–Cu-композитах *n*-НА гидрируется также интенсивнее, чем в электрохимическом процессе. Величина конверсии гидрируемого соединения на этих композитах возрастает до 91–96% (по

хроматографическим данным – до 95–100%). Основным продуктом гидрирования *n*-НА является *n*-фенилендиамин (п-ФДА).

Согласно выполненным рентгенофазовым анализам, электрокаталитическая активность биметаллических Ni–Cu и Co–Cu-композитов сополимера ПАни+ПАД обусловлена, главным образом, появлением в их составах кристаллических фаз металлической меди Cu^0 за счёт электрохимического восстановления её катионов в ходе электрогидрирования *n*-НА. Катионы Ni^{2+} и Co^{2+} не восстанавливаются в заданных условиях. После применения их композитов в электрогидрировании *n*-НА в фазовых составах обнаруживаются кристаллические фазы гидроксидов этих металлов, что объясняет отсутствие электрокаталитической активности Ni–Co-композитов ПАни+ПАД в исследуемом процессе.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА – СКЭПТ-30

Д.Ю. Герман

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

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

Твердые полимерные композиционные материалы (пластмассы) широко применяются в узлах трения скольжения и качения современных машин и механизмов. Технически обоснованное применение пластмасс позволяет увеличить надежность и ресурс машин, улучшить их эксплуатационные, технико-экономические характеристики, вес и технологичность изготовления деталей, а также отказаться от дефицитных сплавов цветных металлов и снизить стоимость машин [1]. Среди полимеров особое место занимает полидициклопентадиен (ПДЦПД) и композиции на его основе, благодаря его высоким прочностным характеристикам [2]. ПДЦПД – это пространственно сшитый полимер, получаемый метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла дициклопентадиена [3]. Одним из способов улучшения эксплуатационных показателей ПДЦПД является введение в его состав различных эластомеров (стирол-бутадиеновый каучук, бутадиеннитрильный каучук, этилен-пропиленовый каучук и др.). Приготовление исходных композиций на основе ДЦПД и каучука обычно проводится при высоких температурах в инертной атмосфере [4].

В работе исследовалась зависимость коэффициента трения композиционного материала на основе дициклопентадиена с 1% синтетического каучука СКЭПТ-30 от линейной скорости вращения диска методом «индентор – диск».

Полимеризуемую композицию получали путем растворения каучука в дициклопентадиене в инертной атмосфере при 155 °С в течение 24 час. в присутствии 0,2 % мас. ингибиторов (Irgafos 168+Irganox 1010, 1:1 мас.). Полимеризацию проводили в форме при 180 °С при соотношении мономера к рутениевому катализатору

Таблица 1. Коэффициенты трения металлического индентора по полимерному диску

Линейная скорость вращения диска, см/с	$\mu_{\text{нач}}$	$\mu_{\text{мин}}$	$\mu_{\text{макс}}$	$\mu_{\text{ср}}$
5	0,213	0,185	0,433	0,356
10	0,354	0,251	0,402	0,352
15	0,284	0,203	0,374	0,333
20	0,237	0,146	0,483	0,344
30	0,209	0,130	0,378	0,275
40	0,176	0,118	0,455	0,308
50	0,279	0,184	0,357	0,311

Ховейды-Грabbса 2 поколения, равном 10000 : 1.

Трибологические испытания полученного композита проводились в условиях «сухого» трения, где в роли индентора выступает металлический шар диаметром 3 мм из стали ШХ15. Поверхности полимерных дисков шлифовались на шлифовально-полировальном станке АТМ SAPHIR 520. Начальная шероховатость поверхности диска составляла $S_a = 6,2$ мкм. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Список литературы

1. Машков Ю.К. *Трибофизика металлов и полимеров. Изд-во ОмГТУ, 2013. – 240с.*
2. В.В. Лебедев // *Восточно-европейский журнал передовых технологий, 2012. – Вып.59. – С.21–23.*
3. Davidson T. Wagener K. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. – Vol.133(12). – P.67–74.*
4. Seung Tack Yu, Sung Jae Na, Tae Sun Lim, Bun Yeoul Lee // *Macromolecules, 2010. – Vol.43(2). – P.725–730.*

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ РОМ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Р.Р. Даянова, Н.П. Никонова

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, reginadayanova97@gmail.com*

Среди современных материалов, широко используемых в различных областях человеческой деятельности, важное место занимают полимеры и материалы на их основе. В данный момент научный интерес представляют полимеры на основе норборнена и его производных в связи с особыми свойствами [1]. Одним из новых и современных способов получения полимеров на основе циклических олефинов является реакция метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization). Разработка эффективных катализаторов для ее реализации придали новый импульс развитию эффективных методов синтеза ранее малодоступных соединений.

Поли(норборнен-дикарбоксиимиды) с момента их получения методом ROMP в 1992 стали наиболее хорошо изученным типом живых полимеров [2]. С тех пор полимеры функционализировали многочисленными активными группами, адаптируя их к различным областям применения [3–4]. Вследствие их выдающихся тепловых характеристик, превосходной оптической прозрачности, эффективных характеристик формирования пленки, низкого влагопоглоще-

ния и прочных механических свойств полимеры используются как в качестве пассивных, так и активных компонентов в органических электронных и оптических приложениях [5–6].

Введение адамантила в норборнен-дикарбоксиимиды может значительно изменить физико-химические и физико-механические свойства полимеров. В ранних работах сообщалось, что введение адамантана в качестве группы боковой цепи значительно увеличивает температуру стеклования (T_g) и термостабильность полимеров [7]. В течение последних нескольких лет такие мономеры на основе норборнена представляют интерес в связи с простотой синтеза и высокой реакционной способностью в процессе метатезисной полимеризации с раскрытием цикла. Напряженные молекулы мономера легко полимеризуются с практически полной степенью превращения в высокомолекулярные полимеры. Реакции полимеризации проходят без каких-либо побочных продуктов.

В связи с этим целью настоящей работы явилось получение N-адамантил-экзо-норборнен-5,6-дикарбоксиимиды (ADNDI), идентификация и получение сополимеров на его основе

В результате исследования было выявлено постепенное снижение величины среднего коэффициента трения при скоростях вращения диска от 5 до 30 см/с и его рост при увеличении линейной скорости вращения диска. Повышение коэффициента трения при высоких скоростях вращения, вероятно, обусловлено критическим разрушением полимера, вследствие которого происходит выкрашивание частиц полимера на треке.

В результате исследования было выявлено постепенное снижение величины среднего коэффициента трения при скоростях вращения диска от 5 до 30 см/с и его рост при увеличении линейной скорости вращения диска. Повышение коэффициента трения при высоких скоростях вращения, вероятно, обусловлено критическим разрушением полимера, вследствие которого происходит выкрашивание частиц полимера на треке.

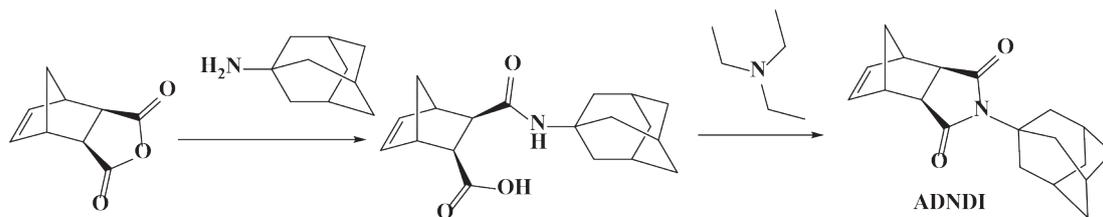


Схема 1.

метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла под действием рутениевого катализатора типа Ховейды-Грabbса II поколения.

Синтез N-адамантил-экзо-норборнен-5,6-дикарбоксиимида проводили по методике, описанной в работе [8]. Схема синтеза ADNDI представлена на схеме 1.

Идентификацию каждого промежуточного и конечного продукта проводили данными ИК

спектроскопии, ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектором. В ходе проделанной работы получили N-адамантил-экзо-норборнен-5,6-дикарбоксиимид, подтвердили его структуру, определили физико-химические свойства, проверили его активность в ROM-полимеризации.

Список литературы

1. Bielawski C.W., Grubbs R.H. // *Prog. Polym. Sci.*, 2007.– Vol.32.– P.1–29.
2. Asrar J. // *Macromolecules*, 1992.– Vol.25.– P.5150–5156.
3. Eo M, Han D., Park M.H., Hong M., Do Y., Yoo S., et al. // *J Eur Polym.*, 2014.– Vol.51.– P.37–42.
4. Miao W-K., Yan Y-K., Wang X-L., Xiao Y., Ren L-J., Zheng P., et al. // *ACS Macro Lett.*, 2014.– Vol.3.– P.211–215.
5. Jia Y., Spring A.M., Yu F., Yamamoto K., Aoki I., Otomo A., et al. // *Thin Solid Films*, 2014.– Vol.554.– P.175–179.
6. Jia Y., Spring A.M., Qiu F., Yu F., Yamamoto K., Aoki I., et al. // *Jpn J Appl Phys.*, 2014.– Vol.53.– P.23–28.
7. Acar H.Y, Jensen J.J., Thigpen K., McGowen J.A., Mathias L.J. // *Macromolecules*, 2000.– Vol.33.– P.3855–3859.
8. Spring A.M., Qiu F., Yokoyama S. // *European Polymer Journal*, 2016.– Vol.84.– P.89–99.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Д.Н. Дегтярев

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

Полилактид представляет собой термопласт, это полиэфир, мномер которого – молочная кислота, получаемый из возобновляемых ресурсов. Область его применения весьма широка. Главным образом, достоинства полимера реализуются в медицине, ввиду того, что он разлагается на углекислый газ и воду. Полилактид и его марки часто используются в производстве ортопедических имплантатов. Однако до недавнего времени применение этого полимера было слабым из-за высокой стоимости, малодоступности и лимитированной молекулярной массы. Последний недостаток, например, решается модификацией.

Высокомолекулярный полилактид пред-

ставляет собой прозрачный, иногда светло-желтый, термопластичный полимер, который может иметь как полукристаллический, так и полностью аморфный внешний вид и свойства, в зависимости от степени тактичности основной полимерной цепи.

Для улучшения свойств полилактида, а именно – стойкость, проницаемость, кристалличность и термическая стабильность, используется несколько подходов:

1) Реакции полимера с разнообразными низкомолекулярными соединениями (модификаторами), не способными к полимеризации или поликонденсации в этих условиях. Обычно

Таблица 1. Сравнение вязкостей различных реагентов при концентрации 0,4

Показатели \ Проба	Полилактид исходный	Полилактид, 2% ГК	Полилактид, 2% ГК, просуш.	Полилактид, 0,5% ГК
Относительная вязкость	1,71	1,66	1,79	1,56
Удельная вязкость	0,71	0,66	0,79	0,56
Приведенная вязкость	1,79	1,66	1,97	1,41
ln вязк.отн./C	1,35	1,27	1,45	1,12

Таблица 2. Вязкость при различных концентрациях

Вязкость	Относительная вязкость	Удельная вязкость	Приведенная вязкость	ln вязк.отн./C
0,4	1,79	0,79	1,97	1,45
0,3	1,47	0,47	1,58	1,29
0,2	1,40	0,40	2,02	1,70
0,1	1,19	0,19	1,93	1,76

это те процессы, которые не приводят к изменению длины цепи, например, реакции концевых функциональных групп, внутримолекулярные, полимераналогичные превращения, а также сшивание макромолекул низкомолекулярными соединениями.

2) Реакции полимера с мономером, когда в ходе процесса формируются растущие цепи, взаимодействующие с полимером, образуя разветвленные или сшитые и трехмерные конгломераты.

3) Взаимодействие полимера с высокомолекулярными модификаторами.

4) Модификация на этапе синтеза полимера.

В качестве модификатора изначально была взята гликолевая кислота.

Были проведены эксперименты с 0,5% и 2% (от массы полимера) растворами гликолевой кислоты и 2% раствор ГК, но предварительно все компоненты реакции были помещены на 1,5 часа в лиофильную сушилку. Кроме того, перегонка растворителя была проведена 2 раза: после того, как весь растворитель перешел во флегму, он был возвращен в реакцию. Также была изучена вязкость промышленного полилактида.

После определения вязкостей [1] было установлено, что наибольшие изменения получены при проведении реакции с 2% раствором гликолевой кислоты и предварительным осушением реагентов.

Результаты записаны в таблицу.

Из таблицы видно, как вязкость уменьшалась с понижением концентрации раствора, что было прогнозируемо.

Список литературы

1. Lin Xiao, Bo Wang, Guang Yang and Mario Gauthier. *Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications// Biomedical Science, Engineering and Technology. InTech., 2012. – P.247–248.*
2. Бондалетова Л.И., Сутягин В.М. Вискозиметрический метод определения молекулярной массы: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ.– Томск: Изд. ТПУ, 2003.– 12с.
3. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // *The Chemical Journal*, 2012.– 48–53с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕРРОФЕНИЛСИЛОКСАНА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.Н. Драньков^{1,2}, Е.А. Токарь¹, И.В. Земченко¹
 Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Красицкая¹

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

²Институт химии ДВО РАН
 Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока 159, Artur.drankov@gmail.com

Ранее [1] было показано, что ПФФС с заданным соотношением Si/Fe возможно получить в среде толуол-диметилсульфоксид. С целью проведения структурных исследований нами была проведена термообработка железосодержащих полимеров по методу восстановительного прокаливания в токе монооксида углерода который позволяет восстанавливать оксидные фазы железа, при этом полный состав фаз материалов различен.

По данным сканирующей электронной микроскопии, наблюдается эффект искажения пористой структуры в материале и ее разрушение (рисунок 1 а и б), что объясняется очевидным ростом содержания атомов металла. По-видимому, высокое содержание частиц железа интенсифицируют процессы сшивания пористого объема в твердом теле с образованием непористых оксидных макрофаз. Аналогично и при восстановительном прокаливании данного композита (рисунок 1в), что подтверждает сшивание полимера и ее разрушения [2].

Совершенно наоборот обстоит дело с образцами с более низким содержанием железа, пори-

стая структура которых стабильна при различных условиях (рис. 2).

Для более детального изучения влияния термической обработки на структуру ПФФС с различным соотношением Si/Fe были проведены исследование величины удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота, что выявили увеличение величины удельной поверхности после термической обработки полимеров в токе монооксида углерода с 263,8 до 9,3 м²/г.

Согласно результатам мессбауэровской спектроскопии выявлено, что термообработанный образец Si/Fe = 1 представляет собой дублет, следовательно, для данного образца комнатная температура относится к парамагнитной области ($T > T_C$). Такой вид спектра характерен для мелкодисперсных оксидов железа, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Спектр образца Si/Fe=3 имеет аналогичный вид, за исключением того, что он описывается одним квадрупольным дублетом, что может говорить о более равномерном распределении железосодержащих частиц по размеру в этом образце.

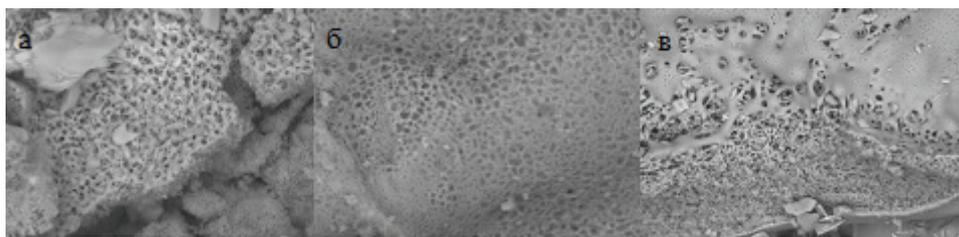


Рис. 1. СЭМ изображения пористых ПФФС с соотношением Si/Fe 1–1 а) исходный; б) после окислительного прокаливания; в) после восстановительное прокаливание

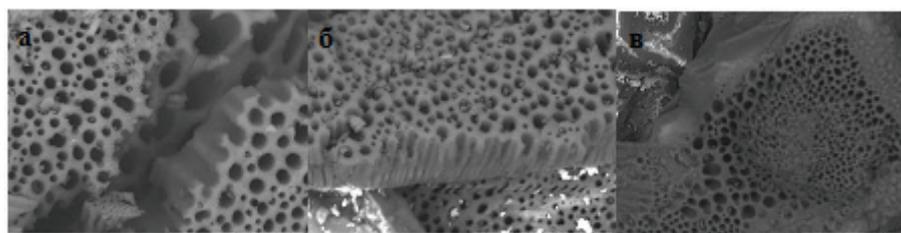


Рис. 2. СЭМ изображения пористых ПФФС, образцы с заданным соотношением Si/Fe = 3 а) исходный; б) после окислительного прокаливания; в) после восстановительное прокаливание

Список литературы

1. Красицкая С.Г. Дисс. канд. хим. наук.– Владивосток: ДВГУ, 2001.– 118с.
2. Драньков А.Н.: бакалавр.– Владивосток: ДВФУ, 2015.– 64с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ ПОЛИЛАКТИДА

Е.А. Ермакова, Ю.Е. Похарукова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ekaterina.ermakova93@mail.ru

В современном мире большой интерес представляет производство эфиров гидроксикарбоновых кислот, которые являются перспективными мономерами для получения биоразлагаемых полимеров. Характеристики таких полимеров (биоразлагаемость, биорезорбируемость, экологичность, растворимость) во много раз превосходят характеристики синтетических полимеров на основе нефтехимического сырья [1].

На сегодняшний день в современной медицине существует проблема некоторых прочностных характеристик материалов на основе биоразлагаемых полимеров [2]. Решить подобную проблему можно с помощью применения пластификаторов [3].

Примером такого пластификатора является этиловый эфир молочной кислоты (этиллактат) и его производные, которые помимо своей хорошей растворяющей способности, используются и для пластификации полимеров [4].

Существует несколько способов получения этиллактата на основе безвредного для окружающей среды сырья: из молочной кислоты (МК), олигомера МК и полилактида с различной молекулярной массой [5, 6].

Недостаток применения способа с молочной кислотой обусловлен тем, что в процессе синтеза используется товарный водный раствор МК. А вода, содержащаяся в этом сырье негативно влияет на выход продукта. Поэтому в работе ис-

пользуется полилактид [7]. Также возможна утилизация отходов полилактида этим способом.

Целью работы является подбор параметров синтеза этиллактата с использованием в качестве сырья полилактида с молекулярной массой в пределах 168 000–170 000 D.

Процесс получения этиллактата проводился на лабораторной установке для прямой перегонки. Синтез длился в течении 10–20 часов. Катализатор (H_2SO_4) был добавлен в количестве 15%. В качестве растворителей применяли хлороформ и бензол. После окончания синтеза реакционную смесь нейтрализовали водным раствором соды. Фракция полученного этилового эфира молочной кислоты перегонялась в интервале температур 145–155 °С при атмосферном давлении.

В опыте №1 использовались неосушенные полилактид и хлороформ и был получен очень низкий выход эфира.

При использовании осушенных бензола и полилактида выход этиллактата существенно возрастает. Также выход эфира возрастает при увеличении концентрации катализатора в реакционной массе и увеличении времени реакции.

Идентификация полученного вещества была проведена по температуре кипения и с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре ИК Фурье-спектрометр «СИМЕКС ФТ-801».

Таблица 1. Экспериментальные данные синтеза этиллактата из полилактида

№ опыта	Растворитель	Соотношение полилактид : катализатор	Время процесса, час.	Выход эфира, %
1	хлороформ	1 : 0,12	15	13
2	хлороформ	1 : 0,12	10	36
3	хлороформ	2 : 0,24	20	40
4	бензол	1 : 0,12	10	30
5	бензол	1 : 0,24	10	40

Список литературы

1. Е.И. Клабуновский. Каталитический синтез гидроксикислот и их эфиров. Усп. хим., 2006.– 366с.
2. Волова Т.Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии.– Красноярск: ИПК СФУ, 2009.– 262с.
3. Травень В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов: В 2 т.– М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.– 668с.
4. Pat. 6326458, USA, Continuous Process for the Manufacture of Lactide and Lactide Polymers / Patrick G., Stanley, H. E., Jeffrey K., Matthew I., Richard B., Ronald B. Date of Patent. 4.12.2001.
5. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. // Food Technol. Biotechnol., 2006.– Vol.44.– №2.– P.163–172.
6. Яркова А.В., Новиков В.Т., Шкарин А.А., Похарукова Ю.Е. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014.– Т.57.– Вып.11.– С.66–68.
7. Pat. 6569989, USA, Process for Producing Lactide and Process for Producing Polylactic Acid from Fermented Lactic Acid Employed as Starting Material / Hitomi O., Masahiro I., Seji S., Jidosha T., Kaisha K. Date of Patent. 16.11.2002.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

А.И. Ермилова¹, О.Б. Ушакова¹, Е.В. Калугина²
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.Б. Ушакова

¹Московский технологический университет
Россия, г. Москва, ermilovasandra@gmail.com

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»
Россия, г. Москва

В процессе эксплуатации полимерные трубы инженерных сетей горячего водоснабжения и отопления подвергаются воздействию различных факторов. Первоначальные свойства материалов в результате данного воздействия могут изменяться.

Несмотря на очевидные преимущества трубопроводов из пластмасс для горячего водоснабжения у них есть существенные недостатки – зависимость прочности и долговечности от температуры, и как следствие, ограничение рабочего диапазона температур (не выше 95 °С). Также в связи с диффузией кислорода через стенку полимерной трубы, возможно ускорение коррозионных процессов в теплообменниках и разрушение подвижных частей насосного оборудования, что ведет к снижению срока службы всей системы горячего теплоносителя. Поэтому к полимерным трубопроводам предъявляются высокие требования по герметичности, термостабильности и непроницаемости материала к газам.

Понимание процессов и механизмов изменения свойств изделий позволяет прогнозировать и оценивать работоспособность полимер-

ных труб в реальных условиях эксплуатации.

Целью данной работы является сравнительная оценка работоспособности при повышенных температурах различных полимерных материалов и композиций с органомодифицированным монтмориллонитом.

В качестве объектов исследования были использованы композиция на основе полиамид-6+малеинизированный полиэтилен (ПА-6+МаПЭ), содержащая 3 масс.% органомодифицированного монтмориллонита (ОМТ), блоксополимер (блокПП) и статсополимер (статПП) полипропилена, а также сополимер этилена и винилового спирта с содержанием этилена 32 мол.% (СЭВС 32).

Получение композиций ПА-6+МаПЭ+ОМТ проводили на двухшнековом экструдере Werner&Pfleiderer ZSK 25 с соотношением L/D 40. Образцы для испытаний вырезались из лент, полученных на одношнековом экструдере ЛЭК-30.

В качестве критерия оценки термической устойчивости была выбрана энергия активации термоокислительной деструкции полимерных материалов (E_a), определяемая в ходе

динамического термогравиметрического анализа (ТГА) согласно СТБ 1333.0-2002. По результатам испытаний установлено, что самое высокое значение энергии активации по сравнению с другими полимерными материалами демонстрирует композиция ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ – 178 кДж/моль.

Физико-механические свойства образцов, вырезанных из лент в продольном и поперечном направлении, проводили согласно ГОСТ 11262 при температурах от «минус» 50 до «плюс» 150 °С. При повышении температуры испытаный значение модуля упругости уменьшалось на 48% для ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ и на 80% для ПП, соответственно; значение предела текучести – с 30 МПа до 12 МПа для ПП, а для композиции ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ на 20% до полного исчезновения при 100 °С. Следует отметить, что при достижении температуры 150 °С наблюдалось интенсивное плавление образцов ПП.

Определение коэффициентов газопроницаемости осуществляли согласно ISO 15105-1 при следующих условиях: по O₂ при 23 °С (относительная влажность 0 и 90%) и при 70, 80, 90 °С (относительная влажность 45%). Из получен-

ных зависимостей можно отметить, что с повышением температуры свыше 70 °С наблюдается резкое падение барьерных свойств всех материалов по отношению к кислороду. СЭВС 32 по сравнению с композицией ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ обладает высокими барьерными свойствами только при низких температурах, с увеличением температуры во влажной среде его барьерные свойства снижаются.

Старение образцов проводилось в климатической камере Voetsch VC³ 7034 при температуре 95 °С (относительная влажность 95%) и термическом шкафу на воздухе при температуре 120 °С. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что СЭВС 32 теряет свои барьерные свойства с увеличением времени выдержки в климатической камере в большей степени, чем ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ.

Композиция на основе полиамида-6, содержащая 3 мас.% ОМТ, демонстрирует высокие барьерные и физико-механические свойства при повышенных температурах по сравнению с другими полимерными материалами. Применение данной композиции в качестве барьерного слоя для труб горячего водоснабжения действительно является актуальным.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕРМОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Я.Е. Ермолаев, И.А. Прокудин

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 все актуальней становится проблема переработки промышленных и бытовых отходов пластмассы. Существуют несколько путей полезного использования вторичного полимерного сырья: сжигание, вторичная переработка, повторное использование и термическое разложение.

Сжигание – это самый не рентабельный способ утилизации, при котором происходит потеря ценного химического сырья и загрязнение окружающей среды. С экономической и экологической точки зрения, повторное использование и вторичная переработка полимеров является предпочтительнее, но, несмотря на это, в настоящее время все больше внимания уделяется термическому разложению, в результате которого происходит деструкция полимерных отходов до

низкомолекулярных продуктов, большую часть из которых составляют мономеры.

Пластмассой возрастающего значения является полилактид (или полимолочная кислота), который наиболее широко используется в качестве упаковочного материала [1]. Положительное свойство этого материала состоит в том, что он является биоразлагаемым, биосовместимым и безопасным для окружающей среды.

Поэтому целью настоящей работы является выбор условий проведения каталитического термического разложения полимерных отходов на основе полилактида, при которых выход мономера будет максимальным, а степень чистоты соответствовать требованиям, которые предъявляются к мономеру при синтезе полимера.

В качестве объекта исследования исполь-

Таблица 1. Влияние давления и катализатора на выход ($\beta_{л-с}$) и чистоту ($T_{пл}$) лактида, а также на выход лактида-сырца ($\beta_{л-с}$)

Полимерная смесь	Катализатор	Давление, мбар	$\beta_{л-с}$, %	$\beta_{л}$, %	$T_{пл}$, °C
Исходный полимер	ZnO	10	83	42	92–94
Исходный полимер	ZnO	30	96	47	86–90
Исходный полимер	ZnO	500	80	37	70–73
Исходный полимер	Sn(Oct) ₂	30	98	61	94–96
I	ZnO	10	87	50	88–92
II	ZnO	10	82	33	85–87
III	ZnO	100	82	33	102–108
IV	ZnO	500	70	21	120–125
Смесь II–III	ZnO	500	57	13	105–115
Смесь II–III	Sn(Oct) ₂	30	81	22	90–100
Смесь I–IV	Sn(Oct) ₂	30	89	30	90–97

зовали изделия, полученные из полилактида (I) и его смесей с неорганическими пигментами (TiO₂ (II) и Fe₂O₃ (III)). Полимерные смеси для исследований получали смешением в расплаве на роторном смесителе при температуре 185 °C и 45 оборотах в минуту в течении 10 минут. Далее полилактид и его полимерные смеси подвергались горячему прессованию при температуре 180–185 °C и давлении 20 тонн в течении 20 минут. Из полилактида также методом экструзии получали прутик для 3D печати (IV) с поперечным сечением в среднем около 1 мм.

Каталитический термолиз проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течении 30 минут в присутствии катализаторов (оксид цинка, октоат олова) в количестве 0,5–1 % от загружаемой массы полимера, при температуре – 200–250 °C и давлении 10–500 мбар. Идентификацию продукта проводили с помощью

ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали, определяя выход лактида-сырца и чистого лактида. Чистоту мономера (после однократной перекристаллизации этилацетатом) определяли по температуре плавления и кислотному числу [2], характеризующим присутствие молочной кислоты.

Исследования показали (табл. 1), что при термолизе изделий из полимерных смесей, которые были подвержены термической переработки (смешение, прессование, экструзия) один и более раз, при давлении 100–500 мбар образуется мономер в виде рацемической смеси L, D-лактида и м-лактида.

Несмотря на сложный состав получаемых мономеров при их последующей полимеризации получается полилактид со средневязкостной молекулярной массой 50000–100000.

Список литературы

1. Венделин Г., Хакль М., Фейхтингер К. Способ переработки полимолочной кислоты. Заявка: RU 2010150609 А. Дата публикации заявки: 20.06.2012 Бюл. №17.
2. Одабабян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982. – 240с.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ЧАСТИЦАМИ Al_2O_3 ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ

С.В. Загарская

Научный руководитель – к.х.н, доцент Г.В. Лямина

Томский государственный педагогический университет
634061, Россия, г. Томск, ул. Киевская 60

Цикл производства оптических элементов высокоточных приборов включает в себя операции, связанные с их резкой, шлифовкой, полировкой и очисткой. В процессе обработки изделия загрязняются шлифовочными порошками, машинными маслами и клеями. Поэтому перед нанесением высокотехнологичных покрытий и эксплуатацией требуется тщательная очистка поверхности.

В работе предложена возможность использования полимерных гель-электролитов для очистки и консервации поверхностей оптических стекол, различных марок. Ранее была показана возможность использования полимерных гелей для очистки поверхности металлов и полупроводников [1].

Полимерные гели синтезировали по методике, описанной в [2]. Для получения гелей использовали следующие материалы: метилметакрилат (ММА); метакриловая кислота (МАК); полиэтиленгликоль – 200 (ПЭГ); нанопорошок оксида алюминия (Al_2O_3) полученный двумя способами: методом распылительной сушки и методом химического осаждения. Оксид алюминия выполняет функцию армирующего наполнителя и позволяет облегчить процесс снятия

пленок с поверхности очищаемых объектов.

Из оптических изображений поверхностей полимерных гелей видно (рис. 1), что нанопорошок оксида алюминия, полученный методом распылительной сушки имеет меньшие размеры частиц и равномерно распределен в объеме полимерного геля в виде отдельных гранул, в отличие от нанопорошка полученного методом прямого химического осаждения.

Очистку оптических стекол проводили двумя способами: пленками, полученными из раствора и прессованными пленками.

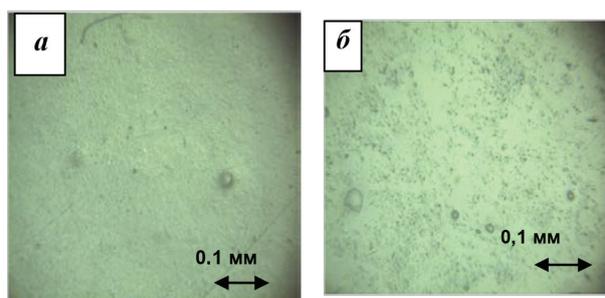


Рис. 1. Изображения гелей ММА-МАК-ПЭГ, наполненных нанопорошком Al_2O_3 , полученного методом распылительной сушки (а) и химическим осаждением (б)

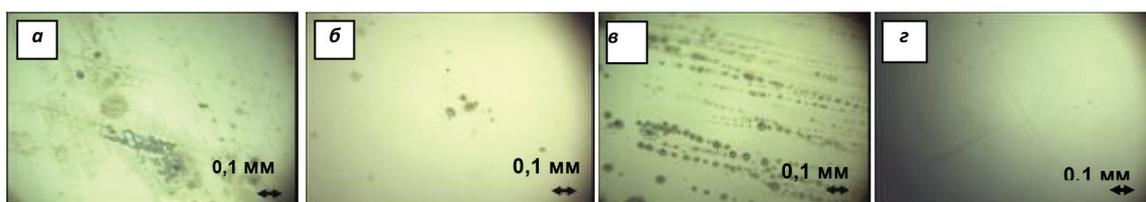


Рис. 2. Оптические изображения поверхности германия до (а, в) и после очистки раствором геля (г) и пленкой (б)

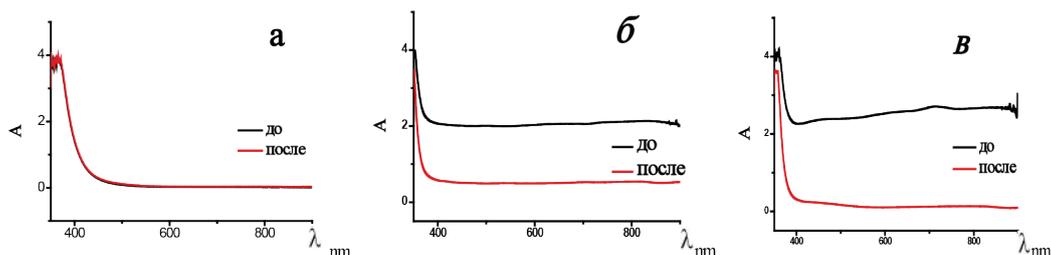


Рис. 3. Спектрофотометрические кривые до и после контакта с полимерным гелем: а – баритовые кроны (БК106); б – сверхтяжелые кроны (СТК12); в – тяжелые кроны (ТК212)

В качестве модельных образцов использовали оптические стекла следующих видов: германиевое, легкие кроны, тяжелые кроны и флинты.

На рисунке 2 (б, г) показано, что поверхность германиевых стекол, очищенных с помощью раствора полимерного геля и полимерных пленок с частицами оксида алюминия, не содержит загрязнений. Однако в случае использования пленки очистка менее эффективна.

Анализ возможности использования по-

лимерного геля для консервации оптических стекол, показывает, что гель не нанес ущерба стеклу, а случае сверхтяжелых и тяжелых крон пропускающая способность стека даже улучшается (рис. 3).

Таким образом, гель на основе метакриловых сополимеров с частицами оксида алюминия может быть применен для очистки поверхности оптических стекол.

Список литературы

1. Лямина Г.В., Камчатая О.В., Акимова О.Л. и др. Полимерный гель-электролит, как среда очистки восстановления и травления поверхности металла // *Бутлеровские сообщения*, 2011. – Т.24. – №2. – С.51–57.
2. Изаак Т.И., Лямина Г.В., Мокроусов Г.М. Структура и свойства гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // *Высокомолекулярные соединения*, 2005. – Т.47. – №11. – С.56–61.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-ИЗОПРОПИЛ АЦЕТАТА

Л.Е. Захлюпа, Н.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков.

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

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) с использованием рутениевых катализаторов типа Ховейды-Граббса II поколения позволяет контролировать многие аспекты процесса полимеризации. Толерантность данных катализаторов к большинству функциональных групп позволяет использовать их для синтеза производных норборнена, содержащих аминоэфирные группы. Гибсон и его коллеги опубликовали данные о полимеризации норборненимидных мономеров под действием ROMP с получением соответствующих оптически активных полимеров. Граббсом и коллегами была проделана работа по синтезу полимеров с пептидными цепочками с помощью ROMP соответствующих производных норборнена. Полученные полимеры предложено использовать в качестве клеточных адгезивных материалов.

Таким образом, полимеры на основе норборнена, содержащие аминоэфирные группы, являются интересными и перспективными кандидатами на получение биологически активных материалов. Настоящее исследование посвящено синтезу 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изопропил ацетата.

Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изопропил ацетата осуществлялся в три стадии. Первая стадия – синтез экзо, эндо-ангидрида норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, который был проведен по методике, описанной в литературе [2]. Полученный продукт был проанализирован методом ГХ-МС. Выход продукта составил 60% от теоретического (95% экзо-изомера и 5% эндо-изомера). Вторая стадия – синтез изопропилового эфира аминокислотной кислоты (рис. 1) – осуществлялась в соответствии с

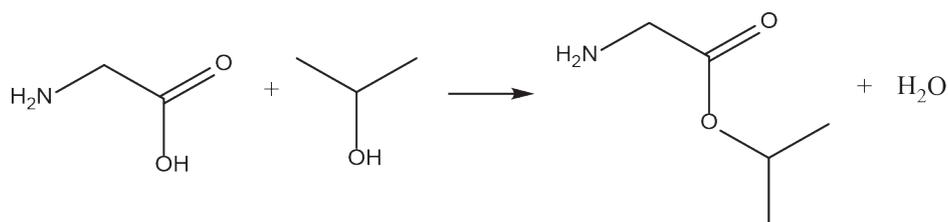


Рис. 1. Схема реакции получения изопропилового эфира аминокислотной кислоты

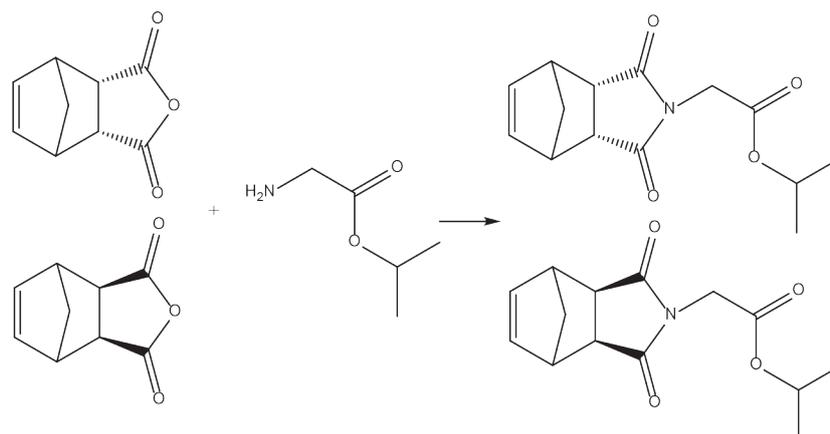


Рис. 2. Схема реакции получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изопропил ацетата

методикой, приведенной в работе [3].

Контроль реакции осуществлялся методом ТСХ в системе ИПС: H_2O (9 : 1) с использованием проявительной системы 0,1 н $KMnO_4$: 2 н Уксусная кислота (1 : 1). Выход продукта составил 40% от теоретического.

Третья стадия – синтез мономера – 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-изопропил ацетата (рис. 2).

Синтез мономера осуществлялся следующим образом: к раствору экзо, эндо-ангидрида норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (1,64 г, 0,01 моль) и триэтиламина (2,0 мл, 0,02 моль) в толуоле (40 мл) был добавлен изопропиловый эфир аминокусусной кислоты (1,17 г, 0,01 моль).

Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 15 ч., затем реакционную смесь охладили и промыли 2М соляной кислотой (3 раза по 50 мл). Водную фазу отбрасывали. Растворитель отогнали на роторном испарителе под вакуумом [3]. В результате проделанной работы был выделен продукт в виде желтого масла. Выход полученного продукта составил 60%. Продукт был проанализирован методом ГХ МС. Соотношение экзо-изомера к эндо-изомеру полученного мономера составляет 95% и 5%, что соответствует изомерному составу исходного экзо, эндо-ангидрида норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Список литературы

1. Sutthasupa S., Terada K., Sanda F., Masuda T. // *Polymer Science*, 2006.– P.5337–5343.
2. Spring A., Maeda D., Ozawa M., Odoi K., Qiu F., Yamamoto K., Yokoyama S. // *Polymer*, 2015.– №56.– P.189–198.
3. Biagini S., Bush S., Gibson V., Mazzarioli L., North M. // *Tetrahedron*, 1995.– №26.– P.7247–7262.

ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Р.О. Карташов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И.Бондалетова

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

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. НПС являются составной частью более широкого класса материалов на основе углеводородных смол. Основное применение нефтеполимерные смолы нашли в

таких областях как лакокрасочная промышленность, клеевая, печатная, резиновая, также используется в других материалах, таких как герметики, мастики.

Наряду с достоинствами нефтеполимерные смолы, не содержащие в своем составе функциональных групп, кроме ненасыщенных свя-

Таблица 1. Функциональные числа нефтеполимерных смол

Функциональные числа	Значения функциональных чисел исследуемых смол при различном содержании H_2O_2 в процессе модификации (%)					
	0	1	3	5	7	9
	НПС _{C₅}	ОНПС _{C₅}	ОНПС _{C₅}	ОНПС _{C₅}	ОНПС _{C₅}	ОНПС _{C₅}
Бромное число, г/100 г	81,4	71,4	67,3	65,9	60,5	45,3
Кислотное число, мг/г	29,5	33,0	42,0	42,5	51,7	66,3
Эпоксидное число, %	3,3	6,8	10,9	14,4	19,0	18,7
Органические гидропероксиды, %	0,9	1,8	1,8	1,4	1,7	1,2

зей, имеют и недостатки, главные из которых – низкая адгезия и высокая окисляемость, и, следовательно, отсутствие требуемого комплекса свойств, что существенно сужает область их практического использования [1].

Для обеспечения высоких прочностных характеристик нефтеполимерные смолы модифицируют путем введения функциональных групп, способных улучшать свойства НПС. Модификация нефтеполимерных смол может осуществляться взаимодействием с карбоновыми кислотами и их ангидридами, а также путем окисления смолы кислородом воздуха, перекисью водорода и озонированием [2].

В качестве объекта исследования была выбрана нефтеполимерная смола на основе фракции C_5 , (НПС_{C₅}), полученная путем выделения из реакционного раствора этой смолы в непрореагировавших углеводородах фракции.

Целью работы является исследование модификации НПС на основе фракции C_5 пероксидом водорода H_2O_2 в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использовали молибдат аммония $(NH_4)_2(MoO_4)$.

Модификацию (окисление) проводили пероксидом водорода, взятым в количестве от 1% до 9% от массы смолы (1, 3, 5, 7, 9%) в условиях межфазного катализа: 0,2% $(NH_4)_2MoO_4$ от мас-

сы реакционной смеси и 1% $(C_4H_9)_4NJ$ от массы органической части. Пероксид водорода вносили при температуре 40 °С с помощью капельной воронки равными порциями в течение одного часа. Далее синтез вели при температуре 80 °С в течение 90 минут. Выделение модифицированной смолы (ОНПС_{C₅}) после отмывки неорганической части водой проводили удалением непрореагировавших углеводородов при пониженном давлении.

Функциональные числа исходной и модифицированных смол представлены в таблице.

По данным таблицы видно, что значения кислотного и эпоксидного чисел увеличиваются, а бромного уменьшаются. Снижение бромного числа говорит о том, что окисление идет по двойным связям. Значение кислотного числа НПС_{C₅} (исходная смола), равное 29,5 мг/г, свидетельствует о том, что данная смола при хранении окислялась. В связи с этим ИК-спектры образцов, снятые для доказательства проведенной модификации, оказались недостаточно информативными.

Таким образом, проведенная модификация алифатической нефтеполимерной смолы, на основе фракции C_5 , пероксидом водорода приводит к росту количества карбоксильных и эпоксидных групп.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 303с.
2. Лесняк В.П. *Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе*

мономерсодержащих пиролизных фракций / Сб. трудов «Химические проблемы создания новых материалов и технологий». – Минск: Издательство БГУ, 2008. – С.204–245.

ПОЛУЧЕНИЕ НОРБОРНЕНИЛИМИДОВ И ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Т.А. Климова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

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

Проблема утилизации побочных продуктов производств органических веществ, в том числе образующиеся в ходе пиролиза различного углеводородного сырья, является важной задачей при организации современного производства.

Основными побочными продуктами, которые образуются при пиролизе бензина, являются жидкие продукты. Последние в своем составе содержат ценные продукты, в том числе дициклопентадиен. Дициклопентадиен является важным компонентом жидких продуктов пиролиза, содержание которого в различных фракциях может достигать 40–50% [1]. Поскольку дициклопентадиен имеет напряженный цикл в своем составе, а также две непредельные связи циклопентеновую и норборненовую, то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [2, 3].

Одним из привлекательных направлений использования дициклопентадиена является получение на его основе новых полимеров по каталитической реакции метатезиса.

Метатезисная полимеризация норборненов протекает с раскрытием цикла и с образованием как правило полимеров линейного строения. Сшивка линейных молекул при полимеризации норборненов может повысить эксплуатационные характеристики получаемых полимеров. Также известно, что полимеры синтезированные из норборнендикарбоксилими́дов обладают высокой термической стабильностью и повышенной плотностью [4].

В работе [5] нами было описано получение

мономера на основе малеинового ангидрида, дициклопентадиена и карбамида. Мономер представляют собой замещенный норборненили́мид, который также можно применять в качестве сшивающего агента и сополимера [6]. Целью данной работы является изучение полимеризации и сополимеризации полученного мономера.

Синтез полимера проводили в растворе. В связи с ограниченной растворимостью мономера в большинстве органических растворителей, для полимеризации использовали такие растворители как диоксан и о-дихлорбензол. Раствор мономера в соответствующем растворителе нагревали до температуры 80 °С для диоксана и 90 °С для о-дихлорбензола. При постоянном перемешивании добавляли катализатор в массовом соотношении мономер : катализатор 10000/1. В качестве катализатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения [7]. По истечении 6 часов полученный полимер высаживали в гексан, отфильтровывали и сушили.

Синтез сополимера проводили также в растворе. В качестве растворителей использовали диоксан и о-дихлорбензол. Раствор мономера в соответствующем растворителе и сополимер диметилловый эфир бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты смешивали и нагревали до температуры 80 °С для диоксана и 90 °С для о-дихлорбензола. При постоянном перемешивании добавляли катализатор в массовом соотношении мономер : катализатор 10000/1. В качестве катализатора полимеризации использовали карбеновый комплекс рутения [7]. По истечении 6 часов полученный сополимер высаживали в гексан, отфильтровывали и сушили.

Список литературы

1. Ляпов А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д. // Известия ТПУ, 2013.– Т.322.– №3.– С.105–112.
2. Risse W., Grubbs R.H. // Makromol. Chem. Rapid Commun., 1989.– №10.– P.73–78.
3. Peng Y.X., Liu J.L., Sun L.F. // J. Polym. Sci., 1996.– №34.– P.3527–3530.
4. Jianhua Wu, Yanbin Fu, Wenmei Liu, Xiaojuan Liao, Meiran Xie, Ruyi Sun // European Polymer Journal, 2016.– 76.– P.110–121.
5. Климова Т.А. и др. // 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.–

Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С.543–544.
6. Werner R. Boehme, Estelle A. Siegmund, William G. Scharpf, Edgar. Schipper // J. Med. Chem., 1962. – 5. – P.769–775.

7. Пат. 2374269 RU МПК C08F32/08, C08F132/08, C08F4/80, B01J27/13, B01J27/24 Р №RU2008100385/04; Заявл. 09.01.2008; Оpubл. 27.11.2009.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.Е. Колесников

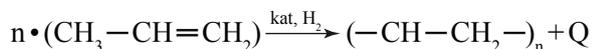
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kolesnikov0211@gmail.com

Полимерные материалы, в число которых входит полипропилен (ПП), в современном мире играют огромную роль, как в повседневной жизни человека, так и в различных отраслях экономики. Полимеры заменяют дорогостоящие материалы и способствуют созданию техники нового поколения.

Получение порошка ПП осуществляется на двух параллельно работающих технологических линиях. В реакторах первой линии возможно получение гомополимера, на второй линии как гомополимера, так и сополимеров пропилена с этиленом (статсополимера и блок-сополимера).

Реакцию полимеризации можно представить в общем виде:



где kat – катализаторный комплекс, Q=465 ккал.

Реакция полимеризации пропилена ведётся непрерывно в реакторах полимеризации. Реактор полимеризации – цилиндрический вертикальный аппарат идеального смешения. Реакция полимеризации пропилена с применением титано-магниевого катализатора, донора (стерео регулятора) и триэтилалюминия (сокатализатора) ведётся в среде растворителя нефрас-С, в качестве регулятора молекулярной массы полимера используется водород. Реакция полимеризации является экзотермической, поэтому для теплосъёма реактор снабжен рубашкой и волнорезами, где циркулирует деминерализованная вода.

Исходным веществом для получения порошка ПП является пропилен высшего сорта объёмной концентрацией не ниже 99,8%. Во избежание попадания в реактор механических примесей, все реагенты – пропилен, этилен, водород, нефрас, триэтилалюминий (ТЭА) – проходят обязательную фильтрацию.

В процессе полимеризации в среднюю часть реактора подаётся нефрас, ТЭА, катали-

затор и донор. В нижнюю часть реактора через штуцер подаётся пропилен, водород и этилен в случае получения статсополимера. Расход ТЭА связан соотношением с расходом нефраса, а расход донора – с расходом ТЭА. Количество катализатора зависит от интенсивности протекания реакции.

При подаче компонентов смесь газов барботирует через жидкую фазу, частично растворяется в ней и вступает в химическую реакцию. Основными параметрами для нормального протекания процесса являются давление газовой фазы 6–9 кгс/см², уровень суспензии 65–80%, концентрация водорода и температура суспензии 70–80 °С.

Повышение давления приводит к резкому увеличению растворимости пропилена, что ведёт к дополнительным затратам на дегазацию его и конденсацию паров растворителя на последующих стадиях.

Повышение температуры увеличивает скорость реакции и выход ПП, но также приводит к увеличению выхода атактического полимера, который ухудшает теплообмен и уменьшает растворимость пропилена. При увеличении температуры до 85 °С частицы порошка слипаются, образуются волокна и конгломераты, которые забивают линию выгрузки и реакторы. Химическая реакция становится неуправляемой.

Объёмная концентрация водорода в газовой фазе реакторов поддерживается, в зависимости от получаемой марки полипропилена.

После первичных реакторов получившаяся суспензия выгружается во вторичные реакторы дополимеризации. В эти реакторы не подаются реагенты. Давление во вторичном реакторе не более 5,5 кгс/см² поддерживается за счет дегазации пропилена, растворённого в нефрасе. Концентрация водорода в газовой фазе вторичных реакторов должна быть не менее 60% от концентрации водорода в газовой фазе первичных

реакторов.

Следующим этапом суспензия попадает в ёмкости-дегазаторы. Отделение непрореагировавшего растворенного в нефрасе пропилена происходит за счет уменьшения его растворимости в нефрасе при снижении давления до 0,4 кгс/см². В дегазаторе суспензия разбавляется нефрасом. Отделившаяся газовая смесь из верхней части дегазатора проходит через конденсатор и поступает в узел сбора и утилизации газообразных отходов. Сконденсировавшийся нефрас из конденсатора сливается обратно в дегазатор.

Далее суспензия ПП проходит стадию центрифугирования, где полимер отделяется от нефраса, содержащего растворенную фракцию атактики, и попадает на стадию сушки горячим азотом в двухступенчатом сушильном агрегате, состоящем из пневматической сушилки и двухкамерной сушилки «кипящего» слоя.

После сушки порошок ПП пневмотранспортом подаётся на узел гранулирования, где порошок расплавляют, добавляют специальные аддитивы и гранулируют. В итоге получается товарный полипропилен в виде гранул.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА – ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА

Р.Г. Кондауров¹, Г.К. Ескалиева¹, С.А. Хакімжанов²
Научный руководитель – д.х.н., главный научный сотрудник Т.К. Джумадилов¹

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, г. Алматы, Ш. Уалиханова 106

²ЗАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»
050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22а, sergali1994@inbox.ru

Известно, что в гидрометаллургии в процессе выделения металлов из промышленных растворов широкое применение нашли ионообменные смолы, которые используются для селективного извлечения ионов металлов. Актуальность данной работы заключается в использовании полимерных гидрогелей как высокоселективного сорбента для ионов неодима, поскольку данный металл имеет высокую промышленную ценность. Была исследована сорбция ионов неодима из водных растворов интергелевой системой, состоящей из двух гидрогелей, имеющих в своей конфигурации функциональные ионогенные группы: карбоксильную для гидрогеля полиакриловой кислоты (гПАК), и атом азота, имеющий неподеленную электронную пару, сопряженный в пиридиновом кольце в цепи гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП). В связи с этим, данные полимерные гидрогели проявляют высокую сорбционную способность по отношению к ионам металлов за счет комплексообразования, где в роли лигандов выступают функциональные группы гидрогелей.

В работе была исследована взаимная активация двух гидрогелей: гПАК и гП4ВП при разных

молярных соотношениях и проведена сорбция ионов неодима из водного раствора нитрата неодима с концентрацией $C(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 50$ мг/л, также были сопоставлены степени сорбции гПАК с различной степенью сшивки, соответственно отразившихся на различиях в степени набухания: $\alpha = 24,3$ и $\alpha = 62,24$. В течение сорбции были измерены следующие параметры: электропроводность и pH растворов соли, степени набухания гидрогелей, степень сорбции ионов Nd^{3+} . Также, для выявления процесса взаимной активации гидрогелей, были получены данные параметры по отношению к системам индивидуальных гидрогелей.

По полученным данным установлено, что электропроводность в общем случае возрастает в течение 48 часов, по сравнению со значением электропроводности исходного раствора, однако проходит через минимум через 24 часа после начала сорбции для гПАК со степенью набухания $\alpha = 24,3$, что связано с падением общей концентрации ионов в результате сорбции, и достигает максимума через сутки. С другой стороны, электропроводность в интергелевых системах гПАК ($\alpha = 62,24$): гП4ВП плавно увеличивается в течение 3 часов, затем остается без значительного

изменения до 1 суток после начала эксперимента в пределах значений $\chi=45\text{--}55$ мкСм/см, затем по истечении последующих 24 часов электропроводность растворов имеет небольшой скачок, за исключением системы индивидуального гПАК и системы с мольным соотношением гПАК:гП4ВП как 5:1 и имеющих значения $\chi=98$ мкСм/см и $\chi=85$ мкСм/см, соответственно.

По полученным результатам значений водородного показателя надгелевых жидкостей видно, что концентрация ионов водорода для системы с равным мольным соотношением гидрогелей плавно увеличивается от начального значения для раствора нитрата неодима рН=5,3, при этом также заметно более резкое снижение значения рН при уменьшении мольной доли гП4ВП в интергелевой системе, что связано с основным характером звеньев поли-4-винилпиридина, так как не происходит вытеснения H^+ ионами Nd^{3+} , как в случае с гПАК. Для сравнения, в течение сорбции индивидуальным гПАК кислотность раствора равномерно увеличивается, достигая максимума рН=4,7, после чего в растворе устанавливается равновесие.

Было отмечено, что процесс сорбции сопровождается уменьшением степени набухания гПАК, более того оба параметра имеют прямолинейную зависимость. Это связано с тем, что звенья молекул данного полимера приобретают меньшую ионизированность, следовательно, взаимное отталкивание одноименно заряженных функциональных групп уменьшается, и конформация полимерного гидрогеля стремится к энергетически более выгодной в данном случае форме – глобуле. Из полученных значений установлено, что значительную сорбцию проявила система состоящая из гПАК ($\alpha=62,24$):гП4ВП в мольном соотношении равным 4:2, где степень извлечения достигла максимума 94% спустя 3 суток. В данном случае сорбция ионов неодима проходила практически исключительно слабой поликислотой гПАК с малой степенью сшивки за счет координирования карбоксилат-анионов катионами Nd^{3+} . Вместе с тем, гПАК был предварительно активирован гП4ВП, при этом звенья молекул полиакриловой кислоты приобрели оптимальную конформацию для координирования иона, близкую по размеру к иону Nd^{3+} .

ПРИНТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Е. Курцевич, А.В. Одод, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель – д.ф.м.н. Т.Н. Копылова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, rector@tsu.ru*

Принтерная печать является перспективным методом создания различных устройств, в том числе и для микроэлектроники (транзисторы, диоды, дисплеи) [1]. Она может составить конкуренцию ныне применяемым методам, таким как центрифугирование и трафаретное нанесение [2]. Основными преимуществами данной технологии являются очень низкий расход материала и возможность создания устройств любой топологии.

Главная сложность в применении принтерной печати – разработка составов чернил. Они должны удовлетворять сразу нескольким требованиям, касающимся их вязкости, поверхностного натяжения, температуры кипения растворителей, контактного угла с поверхностью. Эти требования обусловлены конструктивными особенностями принтера и варьируются в некоторых пределах от модели к модели. Температура

кипения важна т.к. низкокипящий растворитель будет испаряться, повышая концентрацию основного вещества в растворе, и способствовать его оседанию. Это приведет к высыханию чернил на соплах и срыву печати. Высококипящий растворитель, наоборот, будет высыхать слишком долго после печати.

В работе исследовалась печать растворов полифлуоренов, различающихся концевыми группами, в п-ксилоле и о-дихлорбензоле различной концентрации с различными добавками.

Вязкость растворов измерялась с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-LV. Для этого в измерительную ванну помещался исследуемый состав, который сверху прижимался вращающимся шпинделем. Вязкость рассчитывалась по соотношению частоты вращения шпинделя и напряжения, возникающего в растворе. Поверхностное натяжение и контактные углы из-

мерялись на тензиометре Kruss DSA25. Формировалась капля исследуемого состава, в висячем состоянии и на подложке, соответственно, и по ее форме, зная плотность и вязкость раствора, рассчитывались данные параметры. Печать проводилась на струйном принтере Dimatix DMP-2831 на два типа подложек. Первый содержал слой PEDOT:PSS, нанесенный на стекло методом центрифугирования. На подложки второго типа был нанесен Plexcore – аналог PEDOT:PSS на водной основе. Печатающая головка принтера оснащена 16 соплами, в каждом из которых находится пьезоэлемент, импульсные воздействия которого формируют капли объемом порядка 10 пкл.

В ходе работы изучены закономерности изменения вязкости растворов полимера от их концентрации, влияние различных добавок на вязкость таких растворов. В число добавок входили растворы полимеров большой молекулярной массы, растворители с большей вязкостью относительно основного. Вязкость полимерных растворов в диапазоне концентраций до 10 мг/мл изменяется практически линейно. При бо-

лее высоких концентрациях вязкость изменяется по экспоненциальному закону. Выяснено, что добавление вязкого раствора полимера в количествах меньших активного вещества не позволяет достичь высоких показателей вязкости, увеличение же концентрации такой добавки нарушит сплошность полифлуорена при высыхании растворителя и сделает изготовление светодиода невозможным.

При переходе от PEDOT:PSS к Plexcore существенно изменяется контактный угол капель чернил. В первом случае наблюдается значительное растекание и можно говорить о том, что PEDOT:PSS смачивается чернилами. При попадании последних на Plexcore, они собираются в отдельные капли, стремящиеся занять меньшую площадь.

Были измерены геометрические характеристики напечатанных структур с помощью профилометра KLA TENCOR MicroXAM-100. Был создан работающий органический светоизлучающий диод с излучающим полимерным слоем, полученным методом принтерной печати.

Список литературы

1. Calvert P. // *Chem. Mater.*, 2011.– 13.– 3299.
2. Singh M., Haverlnen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E. // *Adv. Mater.*, 2011.– 1.– 105.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НОРБОРНЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Н.О. Кухленкова

Научные руководители – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nataly.kyh.lenkova@mail.ru*

Интерес к химии ненасыщенных циклических соединений обуславливается высокой реакционной способностью такого рода структур [1]. Введение в структуру молекулы мономера дополнительных реакционноспособных функциональных групп, в частности, карбоксильных или силоксановых, позволяет получать на их основе полимеры с уникальными свойствами [2].

Целью данной работы являлась разработка новых сшивающих агентов путем взаимодействия винилтриметоксисилана (ВТМС) и дидиклопентадиена (ДДПД). Одним из методов получения замещенных норборненов является

реакция Дильса-Альдера [2], протекающая между диенофилом и диеном. Результат реакции зависит от реакционной способности реагентов, температуры процесса, свойств среды (растворителя).

Синтез кремнийорганических производных норборнена проводили в стеклянных ампулах при температуре 210 °С и времени реакции 20 час. Влияние соотношения исходных дидиклопентадиена и винилтриметоксисилана на выход продуктов было рассмотрено в интервале от 0,5:2 до 1,1:2 (мол.). Анализ продуктов осуществляли с помощью хроматомасс-спек-

трометрии (спектрометр Agilent 7820+7890А, капиллярная колонка HP-INNOWAX (полиэтиленгликоль).

Взаимодействие ДЦПД с ВТМС протекает через стадию мономеризации дициклопентадиена с образованием ЦПД, который, в свою очередь, вступает в реакцию циклоприсоединения с ВТМС по реакции Дильса-Альдера. Продуктами этой реакции являются моно- и бициклические производные. Целевым продуктом реакции является бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил(триметокси)силан, который в реакционной смеси представлен в виде экзо- и эндо-изомеров [3].

Был определен компонентный состав реакционных смесей и исследована зависимость концентрации винилтриметоксисилана, экзо- и эндо-продуктов от соотношения исходных компонентов.

Из результатов, представленных на рисунке, следует, что наилучшим соотношением реагентов в данном интервале соотношений для проведения реакции является 1,1 : 2 моль, так как суммарный выход основных продуктов при данном соотношении составляет 78 %.

Список литературы

1. Грингольц М.Л. Химия ненасыщенных карбоксиланов и углеводов ряда норборнена и циклобутана: Автореферат. дис...док.тех. наук.– Москва, 2011.– 47с.
2. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью

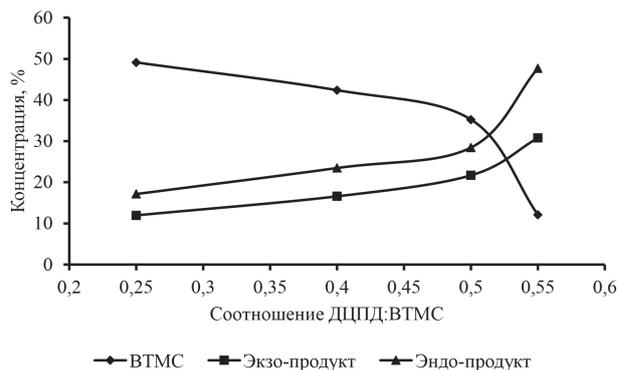


Рис. 1. Зависимость концентрации ВТМС, (2R)-бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триметокси)силана (эндо-продукт) и (2S)-бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(-триметокси)силана (экзо-продукт) от соотношения исходных компонентов

Наличие в структуре бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2-ил(триметокси)силана кремний-функциональных и органофункциональных циклических групп делает его перспективным мономером и сшивающим агентом для получения полиолефинов с объемной (каркасной) надмолекулярной структурой.

при высоких температурах эксплуатации // Дис. ... канд. техн. наук.– М., 2006.– 144с.

3. Bondaletov V.G.. Research of the formation of regularities siloxane norbornene derivatives by thermal Diels – Alder reaction // Procedia Chemistry, 2015.– №15.– 259–264p.

СИНТЕЗ ГЛИКОЛИДА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.Е. Лукьянов

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

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

С каждым годом всё больше работ посвящено биоразлагаемым полимерам. Основная цель биополимеров заменить синтетический полимер, на способный к быстрой деградации в природе. Что позволит снизить нагрузку на экологическую проблему мусора. Биоразлагаемый полимер полигликолид широко применяет в качестве сырья для изготовления рассасывающихся хирургических нитей, матриц, протезов и пролонгированных лекарственных средств, а также в синтезе сополимеров и иных продуктов

[1–3].

В данной работе гликолид синтезировали из 70% раствора гликолевой кислоты (ГК) со стадиями поликонденсации ГК и деполимеризации олигомера ГК до гликолида [4, 5] с последующей очисткой гликолида от примесей и доведения его до справочной температуры плавления. Поликонденсацию проводили с 1% ZnO, а на стадии деполимеризации в олигомерную массу добавляла 0,5–1,5% Sb₂O₃. После в ходе эксперимента на стадии поликонденсации соотноше-

Таблица 1. Поликонденсация гликолевой кислоты

Катализатор на поликонденсации ZnO, %	Выход гликолида, %	Температура плавления, °С
0,5	65	58–59
1,0	54	57–58
1,5	45	58–59

ние ZnO изменялось от 0,5–1,5% с шагом 0,5%, а на стадии деполимеризации олигомера соотношение Sb₂O₃ к массе олигомера составляло 1%. В таблице 1 приведены данные по синтезу гликолида с изменением соотношения оксида цинка при поликонденсации гликолевой кислоты.

С увеличением соотношения ZnO и неизменным Sb₂O₃ в соотношении 1% к олигомеру гликолевой кислоты выход гликолида уменьшается. А температура плавления характерно не различается.

В таблице 2 приведены данные по синтезу гликолида с изменением соотношения оксида сурьмы(III) при деполимеризации гликолевой кислоты.

С увеличением соотношения Sb₂O₃ и неизменным ZnO в соотношении 1% к олигомеру

Таблица 2. Деполимеризация гликолевой кислоты

Катализатор на деполимеризации Sb ₂ O ₃ , %	Выход гликолида, %	Температура плавления, °С
0,5	58	60–61
1,0	50	59–60
1,5	40	60–61

гликолевой кислоты выход гликолида уменьшается. А температура плавления характерно не различается.

После, гликолид перекристаллизовывали в обезвоженном этаноле и сушили в эксикаторе под вакуумом. Вторая отчистка проходила в ацетоне, так как при использовании данного растворителя температура гликолида после очистки составляет 82 °С. Что соответствует справочным данным. Структуру гликолида подтверждали и ИК спектроскопией.

Подводя итоги проделанной работы можно утверждать, что увеличение соотношений катализаторов на стадиях поликонденсации и деполимеризации только уменьшает выход гликолида.

Список литературы

1. Bala I., Hariharan S., Kumar M.N.V.R. PLGA nanoparticles in drug delivery: the state of the art // *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, 2004.– Vol.21.– №5.
2. Pillai C.K.S., Sharma C.P. Review paper: absorbable polymeric surgical sutures: chemistry, production, properties, biodegradability, and performance // *Journal of biomaterials applications*, 2010.– Vol.25.– №4.– P.291–366.
3. Jain R.A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide)(PLGA) devices // *Biomaterials*, 2000.– Vol.21.– №23.– P.2475–2490.
4. Бабкина О.В. и др. Способ получения гликолида из гликолевой кислоты с высокой степенью конверсии // *Вестник Томского государственного университета*, 2013.– №366.
5. Алексеенко К.В. и др. Разработка методов исследования характеристик полупродуктов и конечных веществ при синтезе лактидов и гликолидов // *Вестник Томского государственного университета*, 2013.– №368.

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

И.А. Лыжина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ir-mA95@mail.ru

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это синтетические углеводородные олигомеры, полученные из побочных продуктов нефтепереработки, содержащих непредельные углеводороды [1]. Все нефтеполимерные смолы объединяются

по типу сырья, из которого они получены. Выделяют, алифатические смолы C₅, которые получают полимеризацией фракции C₅, в основном состоящей из, циклопентадиена, пиперилена, пентанов и изомерных пентенов. Ароматиче-

Таблица 1. Результаты исследования стандартными методами

Образец	Адгезия, балл	Твердость, кг	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм	Водопоглощение, %	Адгезия, МПа
НПС _{C₉}	4	0,4	3	20	10,0	1,3
ЭНПС _{C₉}	3	0,8	4	12	8,2	1,5
АНПС _{C₉}	2	0,8	2	12	6,8	1,7

ские смолы C₉, получаемые из фракции C₈-C₁₀, преимущественно из C₉. Основные мономеры – это стирол, изомерные винилтолуолы, α-метилстирол. Смолы на основе дициклопентадиена (ДЦПД), получаемые из технического ДЦПД, смесей ДЦПД с вышеописанными фракциями или из фракций, содержащих значительное количество ДЦПД. Комбинированные C₅-C₉ смолы, получают из смесей фракций C₅ и C₉. Модифицированные смолы, производят сополимеризацией определённых фракций с некоторыми компонентами (малеиновым ангидридом, фенолом). Гидрированные после их получения смолы относят к этой же группе

НПС получают каталитической катионной полимеризацией, термической радикальной полимеризацией, иницирование радикальной полимеризацией. Таким образом, данная тема актуальна, так как нефтеполимерные смолы широко используются, чтобы получить синтетические олифы, масляно-смоляных лаки, а также используются в качестве добавок в различные лакокрасочные композиции. Также нефтеполимерные смолы используются для производства искусственных кож в строительной технике, резино-технических изделий, картона и бумаги. Путем модификации, улучшаются показатели качества и эксплуатационные характеристики, устраняются недостатки НПС. Модификация происходит путем внедрения различных функциональных групп в молекулу [2].

Цель работы заключается в модифицирование окисленной ароматической нефтеполимерной смолы моноэтаноломином. Объектом исследования выбрана ароматическая нефтеполимерная смола, полученная полимеризацией непредельных соединений фракции C₉ жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl (НПС_{C₉}) и далее

окисленная пероксидом водорода по реакции Прилежаева (ЭНПС_{C₉}).

Расчет компонентов синтеза:

Учитывая, что в ЭНПС_{C₉} 2% эпоксидных групп, количество взятого МЭА составляет 3,05 г.

На 98 г ЭНПС_{C₅} в соотношении 2% эпоксидных групп, т.е 0,05 моль требуется 3,05 г МЭА.

$$98 - 3,05;$$

$$3 - x;$$

$$x = 0,09 \text{ г.}$$

Мольное соотношение ЭНПС_{C₉}: МЭА

$$1) \text{ ЭНПС}_{C_9} = 3 \text{ г;}$$

$$2) \text{ C}_8\text{H}_{10} = 2,55 \text{ г; } p = 0,880 \text{ г/мл; } T_{\text{кип}} = 144 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$V = 2,55/0,880 = 2,9 \text{ мл;}$$

$$3) \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} = 0,45 \text{ г; } p = 0,81 \text{ г/мл;}$$

$$T_{\text{кип}} = 117,4 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$V = 0,45/0,81 = 0,56 \text{ мл;}$$

$$4) \text{ C}_2\text{H}_7\text{NO} = 0,09 \text{ г; } p = 1,012 \text{ г/мл;}$$

$$T_{\text{кип}} = 170 \text{ }^\circ\text{C; } T_{\text{плав}} = 10,3 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$V = 0,09/1,012 = 0,09 \text{ мл.}$$

Нанесение лакокрасочного материала осуществляют методом полива. Далее нефтеполимерные смолы исследовали стандартными методами в соответствии с ГОСТ: метод определения прочности покрытия (ГОСТ Р 52740-2007), метод определения адгезии (ГОСТ 15140-78), метод определения при ударе (ГОСТ 4765-73), метод определения влагопоглощения лакокрасочной пленки (ГОСТ 21513-76). Результаты исследования представлены в таблице.

Таким образом, введение полярных групп приводит к увеличению эластичности покрытий, твердости, адгезии и снижению водопоглощения.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 312с.
2. Сланцы.– *Хим. [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.slantsy.spb.ru/> (дата обращения 15.04.2016г).*
3. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Фиттер Е.П. // *Журн. ползуновский вестник*, 2004. – №4. – 42–49с.
4. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Старцева О.В. // *Журн. известие вузов*, 2014. – Т.57. – №11. – С.75–77.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ 3-Д СКЭФФОЛДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Е.В. Мельник, М.А. Сурменева, С.Н. Городжа
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Р.А. Сурменев

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

Введение

Разработка и синтез новых биоматериалов и специальных конструкций для лечения заболеваний и травм, связанных с нарушением функций костной ткани, является актуальной проблемой на сегодняшний день. В связи с этим, целью данной работы является разработка и исследование структуры и состава полимерных 3-Д скэффолдов, синтезированных из чистого поликапролактона (ПКЛ), а также с добавлением частиц стронцийсодержащего гидроксиапатита (Sr-ГА).

Теоретическая часть

В настоящее время для замещения дефектов костных тканей используют трехмерные (3-Д) пористые скэффолды. В биоинженерии широкое применение нашли биodeградируемые синтетические полимерные материалы. Одним из представителей таких материалов является ПКЛ, обладающий длительным сроком биорезорбции (более 3 лет), остеоиндуктивными свойствами и низкой цитотоксичностью [1]. Sr-ГА является главным неорганическим компонентом костной ткани, который влияет на увеличение биоактивности гибридного скэффолда [2]. Для получения полимерных волокон использовался метод электроформования, позволяющий формировать волокна микронных и субмикронных размеров [3].

Методика эксперимента

Для синтеза полимерных скэффолдов была использована лабораторная установка электроформования (ТПУ, Россия). Полимерный раствор был получен путем растворения гранулированного порошка ПКЛ (Sigma-Aldrich, Германия) в хлороформе (Sigma-Aldrich, Германия) с концентрацией 9 масс.%. Порошок Sr-ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SrO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, $x=0,8$) суспендировали в данном растворе с концентрацией 10 масс.%. Для получения волокон были подобраны следующие параметры: диаметр шприца – 0,58 мм, скорость потока 3,6 мл/ч, напряжение – 10 кВ. Морфология поверхности функционализированных 3-Д скэффолдов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL, JSM 7500F, Япония). Для получения инфракрасных (ИК) спектров образцов был использован инфракрасный спектрометр (Bruker Tensor 37, Bruker Optic GmbH, Германия).

Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ изображений проводился при помощи программы ImageJ. Полученные значения диаметра волокон и размера частиц свидетельствуют о том, что по сравнению с однородной структурой волокон чистого ПКЛ, диаметр которых равен $10,9 \pm 1,2$ мкм, ПКЛ с добавлением Sr-ГА, с диаметром волокон $20,3 \pm 4,9$ мкм, обладает более изломанной и дефектной структурой. В гибридном скэффолде наблюдаются волокна с диаметрами от 589 нм до 30 мкм. Это

может быть связано с тем, что в процессе электроформования происходит агломерация наночастиц. Благодаря массе и размеру агломератов происходит растяжение струи раствора, что в свою очередь приводит к неравномерной и шероховатой поверхности волокна.

Для интерпретации данных ИК-спектроскопии в качестве эталонного образца использовался порошок Sr-ГА. Установлено, что в ПКЛ/Sr-ГА скэффолде присутствуют характерные для ПКЛ и Sr-ГА полосы с волновыми числами 1721 см⁻¹, 1108 см⁻¹, 731 см⁻¹ для ПКЛ и для SrГА – 630 см⁻¹ [4]. Данные результаты подтверждают успешное встраивание частиц Sr-ГА в структуру полимерного скэффолда [2].

Список литературы

1. Волков А.В. // *Гены и клетки*, 2005.– №2.– С.43–45.
2. Mi H.Y., Palumbo S. // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2005.– Vol.102.– I.7.– P.1434–1444.
3. Bhardwaj N., Kundu S.C. // *Biotechnology advances*, 2010.– Vol.28.– №3.– P.325–347.
4. Kim H.W., Kim H.E. // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater*, 2006.– Vol.77.– I.2.– P.323–328.

ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМНО-СМОЛЯНЫХ 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

В нефтегазовой отрасли коррозия трубопроводного транспорта является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Коррозия трубопроводов – главная причина загрязнения целевых нефтяных продуктов, снижения надежности оборудования, уменьшения мощности производства, отказов и аварий в нефтяных заводах. Одним из путей решения данной проблем является применение изоляционных покрытий, в частности битумных покрытий [1].

Благодаря высоким кислото- и водостойкости, хорошим гидроизоляционным свойствам битумные покрытия широко используются для защиты от коррозии. Однако битумные покрытия обладают низкой адгезией, высокой температурой хрупкости, которые ограничивают области их применение [2]. В связи с этим для

Таким образом, исследованы особенности морфологии и химического состава синтезированных 3-Д скэффолдов. Установлено, что благодаря частицам Sr-ГА образуется шероховатая поверхность волокна, которая, в том числе может благоприятно влиять на вращение костной ткани и формировать более прочное соединение имплантата с костной тканью.

Исследования выполнены при поддержке федеральной целевой программы #14.587.21.0013 (уникальный номер 2015 14 588 0002-5599). Авторы благодарят за помощь в исследовании Ф. Крауса, С. Ивлева (Марбургский университет), М.В. Чайкину (Новосибирск).

получения более эффективных битумных гидроизоляционных антикоррозионных материалов, нами были использованы модифицированные нефтеполимерные смолы (НПС).

Целью данной работы является получение битумно-смоляных покрытий на основе нитрованных, эпоксицированных НПС и исследование гидроизоляционных, антикоррозионных свойств этих покрытий.

В работе использовали смолу НПС_{С9Т} – нефтеполимерная смола, полученную термической полимеризацией фракции С9 (завод г. Сланцы Ленинградской области), и нефтяной строительный битум 90/10 ГОСТ 6617-76. Нитрованную нефтеполимерную смолу (N-НПС_{С9Т}) получали нитрованием раствора смолы в бензине азотной кислотой. Эпоксицированную нефтеполимерную смолу (Э-НПС_{С9Т}) синтезировали окисле-

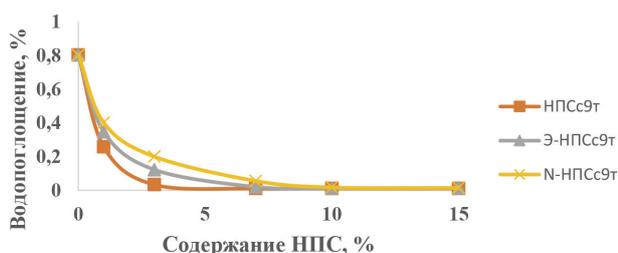


Рис. 1. Водопоглощение битумно-смоляных покрытий

нием исходной смолы надуксусной кислотой, полученной *in situ* по реакции Прилежаева.

Битумно-смоляную композицию готовили смешением 40%-х растворов битума и смолы в заданном соотношении в сольвенте. Содержание смолы в композиции варьировали от 0 до 15 % мас.

Водопоглощение битумно-смоляных покрытий измеряли по ГОСТ 21513-76.

Испытание антикоррозионных свойств битумно-смоляных покрытий проводили методом постоянного погружения в 3%-й водный раствор NaCl. Защитную эффективность битумно-смо-

Таблица 1. Защитная эффективность битумно-смоляных покрытий (сутки)

Содержание НПС, %	Вид смолы		
	НПС _{с9т}	Э-НПС _{с9т}	N-НПС _{с9т}
0	30	30	30
1	32	45	36
3	35	50	39
7	40	58	47
10	45	75	65
15	40	65	56

ляных покрытий на основе модифицированных смол оценивали по времени появления первого коррозионного очага.

Из полученных результатов видно, что введение исходной и модифицированных НПС_{с9т} в битум значительно снижает водопоглощение и повышает антикоррозионные свойства битумных покрытий. Максимальной защитной эффективности от коррозии достигли при добавлении 10% нитрованной и эпоксицированной смол в битум.

Список литературы

1. Бурлов В.В., Алцыбева А.И., Кузинова Т.М. Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. – 336с.
2. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИНИМИДОВ

В.Е. Павлов, В.А. Пылев, И.А. Карташов
Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

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

В современном мире невозможно представить деятельность человека без полимерных веществ, которые встречаются на каждом шагу в технике, здравоохранении и быту. Ежедневно мы сталкиваемся с различными пластмассами, резинами и синтетическими волокнами. Полимерные материалы обладают разнообразными полезными свойствами: они высокоустойчивы в агрессивных средах, являются хорошими диэлектриками, теплоизоляторами. Некоторые полимеры обладают высокой стойкостью к низким температурам, другие – водоотталкивающими свойствами.

Кроме обширного перечня достоинств, вы-

сокомолекулярные соединения обладают и недостатками. У многих проявляется склонность к старению и, в частности, к деструкции – процессу уменьшению длины цепи и размеров молекул. Процесс уменьшения цепи идёт за счёт разрушения углеродных связей и образования радикалов, которые в свою очередь, способствуют дальнейшему разрушению полимерных молекул. Деструкция может быть вызвана механическими нагрузками, действием света, теплоты, воды и особенно кислорода и озона.

Известно, что производные малеинимида являются важным строительным блоком в органическом синтезе, в биохимии и в химии по-

лимеров [1]. Термореактивные полиимиды обладают термической стабильностью, хорошей химической стойкостью, отличными механическими свойствами и хорошей формоустойчивостью даже при высоких температурах (300 °С и выше). При этом они демонстрируют высокую прочность на растяжение. Кроме этого, полиимиды используют для получения композитных материалов, армируя их углеродным или стекловолокном [2].

Настоящая работа посвящена получению полимеров и сополимеров на основе замещенного малеинида, а именно, N-карбамилмалеида, а также исследование физико-химических характеристик полученных соединений.

Синтез N-карбамилмалеида проводили в две стадии. На первой стадии получали N-карбамиламид малеиновой кислоты. Реакцию малеинового ангидрида с мочевиной проводили в уксусной кислоте при 50 °С в течение 12 часов. После этого реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре, потом выпавший осадок отфильтровывали и промывали уксусной кислотой. Полученный продукт перекристаллизовывали из горячей воды. Выход N-карбамиламида малеиновой кислоты от теоретически возможного составляет 32–39%. Температура плавления очищенного продукта 158,6 °С, что соответствует данным для N-кар-

бамиламида малеиновой кислоты [3].

На второй стадии N-карбамиламид малеиновой кислоты подвергли циклизации путем отщепления воды с образованием N-карбамилмалеида. Синтез проводили при температуре 90–97 °С в течение 60 минут. Выход N-карбамилмалеида составил 30–35%. Полученный продукт был идентифицирован с использованием ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

Радикальную полимеризацию полученного продукта проводили в растворе при температуре 80 °С в течение 7 часов, периодически (один раз в час) отбирали пробу. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 3% от массы мономера. После окончания полимеризации полученный полимер высадили в 5-ти кратный избыток гексана, отфильтровали и высушили.

Радикальную сополимеризацию проводили в растворе при температуре 80 °С в течение 7 часов, периодически отбирали пробу. В качестве сополимеров использовали стирол и бутилметакрилат в равном мольном соотношении с исходным мономером. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 3% от массы мономеров. После окончания полимеризации полученные сополимеры были высажены в 5-ти кратный избыток гексана, отфильтрованы и высушены.

Список литературы

1. Fransis R., Raghavaiah P., Pius K. // *Acta Cryst.*, 2014. – I.70. – 3.942–947.
2. Бессонов М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328с.
3. Palani A., Badea V., Gerasimou E., Nitu S., Csunderlik C., Simon M. // *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011. – Vol.62. – №5. – P.579–581.

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

А.С. Пименова, И.Н. Сбитнев, В.Е. Капрелев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Атактический полипропилен (АПП) вследствие наличия двойной связи является реакционноспособным мономером, выделяющийся из всех полиолефинов. Поэтому проведение химической модификации предполагает направленное изменение его свойств, осуществляя взаимодействие макромолекулы с низкомолекулярными веществами.

Одним из направлений синтеза полимеров с заданными свойствами является метод привитой со полимеризации. В настоящее время катализаторами промышленного получения изотактического полипропилена (ПП) являются системы (TiCl₄/D1/MgCl₂ – AlR₃/D), где D1 и D2 – стереорегулирующие добавки: D1 – внутренний донор в составе твердого катализатора и D2 – внешний

Таблица 1. Содержание атактического полипропилена в образцах полипропилена, полученных с использованием различных доноров

Показатель	Лабораторные образцы ПП марки PP H030 GP			
	С-донор	В-донор	N-донор	P-донор
АПП, % масс.	1,1	0,9	1,5	0,8

донор.

Эти катализаторы обладают высокой стереоспецифичностью (более 96%), а их активность в ходе полимеризации более стабильна.

Однако независимо от применяемого катализатора на ряду с изотактическим ПП всегда образуется атактический полипропилен (АПП), количество которого колеблется в зависимости от применяемого донора [1].

В данной работе объектом исследования является АПП, полученный с использованием N-донора с молекулярной массой 20–25 тысяч. Количество двойных связей – 1,5 на 1 моль, температура размягчения –110 °С. Модификацию АПП проводили малеиновым ангидридом (МА), который способен к нескольким видам взаимодействия с двойными связями по механизму Дильса-Альдера. Прививка МА осуществлялась в растворе диоксана двумя путями:

1. предварительно АПП окисляли перекисными соединениями, в результате чего получали многофункциональный инициатор и вводили МА. Реакция осуществлялась при 70–80 °С в течение 4-х часов;

2. исходный АПП активировали УФ-светом, вводили радикальный инициатор и МА. Реакция осуществлялась при 70–80 °С в течение 4-х часов;

Список литературы

1. Ионов, А.Р., Дудченко В.К., Трубоченко А.А., Майер Э.А. // *Известия Томского политехнического университета*, 2012.– Т.321.– №6.– С.151–157.

Привитая сополимеризация по радикальному механизму проводится за счет образования макрорадикалов атактического полипропилена, к которым при последующей полимеризации присоединяются боковые цепи МА.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ). Прививку проводили в растворе диоксана при температуре 80 °С.

На основании экспериментальных данных получена зависимость выхода привитого сополимера от концентрации ДАК. При концентрации 1–3% ДАК не эффективен, однако вплоть до 5% концентрации наблюдается резкое увеличение выхода. Дальнейшее же увеличение концентрации инициатора не влияет на выход привитого сополимера. Выход модифицированного АПП при использовании перекиси бензоила увеличился до 32%. Содержание малеиновых групп, определенное титриметрическим способом, составляет 14,65%.

В зависимости от способа получения идентификация привитого сополимера затруднена от присутствия гомополимера. Методом фракционирования проводили отделение АПП гептаном, ксилолом, диоксаном при различных температурах. Выбор подходящих растворителей зависит от растворимости сополимера и гомополимера. Подбирая растворители, нами учитывалась природа основной и боковой цепи. Например, основная и привитая цепь имеют (или не имеют) общего растворителя, или вещества хорошо растворяются в селективных растворителях.

Прививка мономеров зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИТУМНО-СМОЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Ю.Р. Попова, Нгуен Ван Тхань

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, julia.popova07081993@gmail.com*

В химической промышленности при пиролизе углеводородов наряду с целевыми продуктами образуются вторичные продукты переработки – жидкие продукты пиролиза (ЖПП), целесообразное использование которых ведет к мало- и безотходному производству. Одно из основных направлений переработки ЖПП – синтез нефтеполимерных смол (НПС), который осуществляют полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходном сырье [2]. Улучшение свойств НПС может быть достигнуто путем модификации самих смол или исходного сырья.

Нефтеполимерные смолы редко используются сами по себе, целесообразно использование НПС для модификации нефтяного битума. Введение НПС в битум позволяет получить битумно-смоляные композиции с улучшенными свойствами. Актуальным является использование битумно-смоляных композиций для создания гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий с заданными свойствами [3].

Целью работы является модификация нефтяного битума окисленными нефтеполимерными смолами для получения гидроизоляционных и антикоррозионных материалов, имеющих высокие значения прочности при ударе и адгезии.

При получении битумно-смоляных композиций использовали ароматические смолы

на основе фракции C_9 (НПС $_{C_9}$), полученные радикальной полимеризацией: термической (НПС $_{C_9_T}$), иницированной (НПС $_{C_9_иниц}$), и ионной полимеризацией (НПС $_{C_9_ион}$) в присутствии каталитической системы – тетрахлорид титана ($TiCl_4$) и диэтилалюминий хлорид ($Al(C_2H_5)_2Cl$), а также смолы (ЭНПС $_{C_9_ион}$ и ЭНПС $_{C_9_T}$ ЭНПС $_{C_9_иниц}$) модифицированные окислением по реакции Прилежаева надуксусной кислотой, полученной «*in situ*» [1].

Для получения битумно-смоляных композиций смешивали 40%-е растворы НПС и битума в сольвенте. Содержание НПС в композиции составляло от 1 до 15 %.

Битумно-смоляные композиции, смолу и битум наносили на металлические и алюминиевые подложки и исследовали полученные покрытия по стандартным методикам.

В таблице представлены результаты исследования свойств битума, исходных и модифицированных смол НПС $_{C_9_ион}$ и ЭНПС $_{C_9_ион}$, а также битумно-смоляных композиций на их основе.

Использование исходных и модифицированных смол в битумно-смоляной композиции позволяет достичь высокие показатели адгезии и прочности при ударе, а также получить водостойкие, термостойкие, и морозостойкие покрытия.

Таблица 1. Результаты испытания покрытий на основе битумно-смоляных композиций на основе НПС $_{C_9_ион}$ и ЭНПС $_{C_9_ион}$

Исследуемое свойство	Содержание НПС $_{C_9_ион}$ в композиции, %							Содержание ЭНПС $_{C_9_ион}$ в композиции, %					
	0	1	3	7	10	15	100	1	3	7	10	15	100
Адгезия, кГс/см ²	24	25	23	23	21	19	8	25	24	24	21	20	10
Прочность при ударе, см	35	45	50	50	50	45	2	50	50	50	40	35	4
Температура хрупкости, °С	-50	-55	-70	-55	-50	-45	-25	-60	-65	-60	-55	-50	-25
Температура размягчения, °С	96	93	95	101	93	86	76	97	105	103	100	90	47

Список литературы

1. Бондалетов В.Г., Славгородская О.И., Улитин Н.В., Огородников В.Д., Дебердеев Т.В. Эпоксидирование ароматических нефтеполимерных смол системой $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ / Вестник Казанского технологического университета, 2012. – №21. – Т.15. – С.123–126.
2. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д., Бондалетов В.Г., Сутягин В.М., Гричневская Л.А. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол
3. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228с.

БИТУМНО-СМОЛЯНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Т.А. Прокопьева, Нгуен Ван Тхань

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tanya7091993@mail.ru

При использовании битумов в качестве гидроизоляции, в звукоизоляционных и кислотоустойчивых мастиках, в замазках для холодильных установок, в грунтовочных и автомобильных составах, модификаторы должны быть таковыми, чтобы была возможность наносить композиции на вертикальные стены в виде толстых несплошных и равномерных слоев. Важно также, чтобы количество битума в таких композициях было достаточно большим, чтобы обеспечивать приемлемую адгезию [1].

Битумы подвергают модификации для улучшения их эксплуатационных характеристик. Использование, в частности, нефтеполимерных смол (НПС) в качестве модификаторов позволяет не только эффективно утилизировать побочные продукты пиролизных производств этилена и пропилена, но и получать новые битумные материалы с улучшенными свойствами [2].

В связи с этим разработку рецептур и технологии получения битумно-смоляных покрытий с

целью создания гидроизоляционных и антикоррозионных материалов с заданными свойствами является актуальной задачей.

Целью данной работы является модификация нефтяного битума окисленными нефтеполимерными смолами для получения антикоррозионных и гидроизоляционных материалов, имеющих высокие значения адгезии и прочности.

Для получения битумно-смоляной композиции (БСК) использовали метод смешения 40%-го раствора смолы в сольвенте и 40%-го раствора битума в сольвенте. Количество смолы в составе композиций варьировали от 1 до 15%.

В качестве смолы использовали НПС на основе различных фракций: C_5 , C_{5-9} , дициклопентадиеновой (ДФ). Модифицированные смолы (ЭНПС_{C_5} , $\text{ЭНПС}_{\text{C}_{5-9}}$, $\text{ЭНПС}_{\text{ДФ}}$) получали окислением исходных смол (НПС_{C_5} , $\text{НПС}_{\text{C}_{5-9}}$, $\text{НПС}_{\text{ДФ}}$) надуксусной кислотой, полученной *in situ*, по реакции Прилежаева.

Таблица 1. Технические характеристики покрытий на основе НПС_{C_5} , ЭНПС_{C_5} , битума и битумно-смоляных композиций

Исследуемое свойство	Содержание НПС_{C_5} в композиции, %						Содержание ЭНПС_{C_5} в композиции, %				
	0	3	7	10	15	100	3	7	10	15	100
Адгезия кг/см ²	23	24	26	27	28	10	26	27	28	30	14
Прочность при ударе, см	26	32	35	40	43	5	38	40	45	47	10
Температура хрупкости, °С	–50	–60	–55	–55	–55	–50	–58	–60	–55	–55	–45
Температура размягчения, °С	96	84	84	83	81	68	86	88	89	90	117

Методом полива получали покрытия на основе смол, битума и БСК на металлических и алюминиевых подложках.

Исследование покрытий выполняли стандартными методами.

В качестве примера в таблице 1 представлены свойства покрытий битума, исходных, модифицированных смол на основе фракции C_5 и битумно – смоляных композиций.

Использование как исходных, так и модифицированных смол в составе композиций значительно увеличивает адгезию и прочность при ударе, причем характеристики покрытий, включающих модифицированные смолы, во всех слу-

чаях выше.

Введение полярных групп также приводит к возрастанию температуры размягчения модифицированных смол, использование которых не вызывает существенного снижения температуры размягчения битумно-смоляных композиций. Все битумно-смоляные композиции имеют достаточно хорошую морозостойкость.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности получения битумно-смоляных композиций, включающих как исходные, так и окисленные нефтеполимерные смолы.

Список литературы

1. Поконова Ю.В. *Нефтяные битумы.* – С.Пб.: Изд. Синтез, 2005. – 154с.
2. Галдина В.Д. *Модифицированные битумы: учебное пособие.* – Омск: СибАДИ, 2009. – 228с.
3. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Ту-

лина Н.Л., Зомбек П.В., Устименко Ю.П. *Получение битумных мастик, модифицированных нефтеполимерными смолами // Фундаментальные исследования, 2013. – №8–3. – С.726–730.*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ НОРБОРНЕН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.М. Прокудина, Д. Герман, Г.С. Боженкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Ляпков

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

С момента открытия в 1950 году реакций метатезиса было проведено значительное количество исследований по получению полимеров метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP), которые привели к нескольким промышленно применимым продуктам. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) является самым важным коммерческим продуктом [1]. ПДЦПД выпускается под торговыми марками Telene[®], Metton[®], Pentam[®], Proxima[™]. Мировой рынок ПДЦПД составляет около 25000 тонн в год [2]. Полидициклопентадиен обладает хорошими характеристиками, такими как химическая стойкость, теплостойкость и высокая ударная вязкость. Эти свойства обусловлены бициклической структурой дициклопентадиена (ДЦПД), ненасыщенностью полимерного скелета и сшивкой. Кроме того, дициклопентадиен служит сырьем для получения различных мономеров для ROM-полимеризации. ДЦПД при нагревании

распадается на молекулы циклопентадиена, который при взаимодействии с олефинами по реакции Дильса-Альдера образует производные норборнена. Варьирование составом олефинов позволяет получать мономеры с различными функциональными группами, что, в свою очередь, обуславливает свойства полимеров на их основе. Одним из перспективных мономеров, получаемых из ДЦПД, является диметиловый эфир норборнен-дикарбонической кислоты (ДМЭ) [3]. Диметиловый эфир норборнен-дикарбонической кислоты, наряду со сравнимыми с ПДЦПД физико-механическими свойствами, имеет ряд преимуществ, таких как, жидкое агрегатное состояние при нормальных условиях, устойчивость к окислению, высокая конверсия в процессе полимеризации. Несмотря на большой интерес в научном сообществе к этим двум мономерам, в литературе полностью отсутствуют данные по получению и изучению свойств сопо-

лимеров на основе ДЦПД и ДМЭ.

Цель данной работы заключалась в получении сополимеров с разным соотношением дициклопентадиена и диметилового эфира норборнен-дикарбоновой кислоты метатезисной полимеризацией под действием рутениевого катализатора типа Ховейды-Граббса II поколения.

Диметиловый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты получали из дициклопентадиена и диметилового эфира малеиновой кислоты [4]. Поскольку при проведении реакции Дильса-Альдера получается смесь изомеров, то диметиловый эфир норборнен-дикарбоновой кислоты представляет собой две формы экзо,экзо- и эндо,эндо в соотношении 40 и 60 мас. % соответственно. Чистоту и содержание изомерных форм мономера определяли с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором [5].

Полимеризацию ДМЭ, ДЦПД и их сополимеризацию проводили в массе. В мономер добавляли катализатор в массовом соотношении 1/15000, перемешивали и помещали в полиме-

ризационную форму, нагретую до 40 °С. После заливки мономера форму нагревали до 60 °С и выдерживали в течение 30 минут, затем поднимали температуру до 120 °С и выдерживали еще в течение часа.

Соотношение ДЦПД варьировали от 0 до 100 мас. % с шагом 10 мас. %. Для всех образцов были испытаны модуль упругости при изгибе (ISO 178) и растяжении (ISO 527), ударная вязкость (ISO 180/1A), температура стеклования.

Дициклопентадиен – это бициклическое соединение с двумя циклоолефиновыми связями, активными в ROM-полимеризации. В связи с этим, при добавлении дициклопентадиена в смесь диметиловых эфиров норборнен-дикарбоновой кислоты образуется сшитый полимер. С увеличением концентрации ДЦПД повышается степень сшивки полимера и, как следствие, увеличиваются модули упругости при изгибе и растяжении, прочность при разрыве, но уменьшается относительное удлинение при растяжении, что также свидетельствует об образовании полимера сшитой структуры.

Список литературы

1. *Slugovc C. Olefin Metathesis: Theory and Practice. John Wiley & Sons, Inc. Published, 2014.– 333p.*
2. *Nickel A., Edgecombe B.D. // Polymer Science: A Comprehensive Reference, 2012.– Vol.4.– P.749–759.*
3. *Гуревич П.А., Боженкова Г.С., Земляков Д.И., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2015.– Т.18.– №2.– С.227–230.*
4. *Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С., Аширов Р.В. // Вестник Казанского технологического университета, 2013.– Т.16.– №11.– С.155–157.*
5. *Заманова М.К., Боженкова Г.С., Бондалетов В.Г., Самочернова А.П., Земляков Д.И. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2016.– Т.16.– №2.– С.241–250.*

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ

А.Е. Пронина¹, И.С. Бердюгина², А.Г. Баннов²
Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

²Новосибирский государственный технический университет
Россия, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса 20, prosha_evgenyevna@mail.ru

Полимерные материалы обладают такими ценными характеристиками как малая объемная масса, химическая стойкость, легкость в обработке, что позволяет использовать их для разнообразных целей в промышленности и быту. Недостатком полимерных материалов, ограни-

чивающим область их применения, является их пожарная опасность [1].

Целью данного исследования являлась оценка влияния терморасширенного графита, используемого в качестве наполнителя, на характеристики горючести эпоксидных компо-

Таблица 1. Результаты определения характеристик горючести образцов

№ обр.	T_{\max}	$T_{\text{воспл}}$	$T_{\text{ср}}$	m_0	m_1
	°С	°С	°С	г	г
Контрольный образец без наполнителя					
1	400	298	303	6,01	расплавлен
2	400	298		6	4,68
3	400	312		6	5,51
Образец с ТРГ 0,5 мас. %					
4	400	312	317	6	4,79
5	400	324		6	3,8
6	400	314		6	5,08
Образец с ТРГ 0,25 мас. %					
7	400	317	324	6	5,2
8	400	327		6	5,19
9	400	327		6	4,31

зитов. Терморасширенный графит термически устойчив при высоких температурах. Стойкость ТРГ к высоким температурам, а также к высоким скоростям нагрева делает этот материал перспективным в использовании его в качестве антипирена.

В качестве полимерного материала в исследовании использована эпоксидная смола ЭД-20, по химическому составу она представляет собой олигомер на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА). Наполнителем выступал терморасширенный графит, концентрация которого в образцах составляла 0,25 и 0,5 мас. %. Терморасширенный графит (ТРГ) для данных исследований был получен нагреванием оксида графита в воздушной атмосфере [2].

Для оценки горючести образцов использована стандартная методика экспериментального определения температуры воспламенения твердых веществ и материалов согласно ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения».

Эксперимент включал в себя три серии испытаний. Для каждого испытания были изготовлены пять образцов цилиндрической формы с

диаметром 45 ± 3 мм и высотой 50 ± 3 мм. Перед испытанием каждый образец взвешивали, определяя его массу с точностью до 0,1 г. Испытания проводили на установке ОТП, которая состоит из печи, помещенной в теплоизолирующую среду; конусообразного стабилизатора воздушного потока; защитного экрана, обеспечивающего тягу; держателя образца и устройства для введения держателя образца в печь; станины, на которой монтируется печь.

При испытании регистрировали следующие показатели: массу образца до испытания m_0 ; массу образца после испытания m_1 ; максимальную температуру печи T_{\max} ; конечную температуру печи T_k ; температуру воспламенения $T_{\text{воспл}}$, а также рассчитывали среднюю температуру воспламенения $T_{\text{ср}}$.

В таблице приведены результаты проведенных испытаний.

Сравнение характеристик горючести композитов с контрольным ненаполненным образцом позволило установить, что применение терморасширенного графита в качестве наполнителя эпоксидной матрицы способствует повышению температуры воспламенения. Большой термической устойчивостью характеризуется образец, наполненный ТРГ с концентрацией 0,25 мас. %.

Список литературы

- Щеглов П.П., Иванников В.Л. *Пожароопасность полимерных материалов.* – М.: Стройиздат, 1992. – 110с.
- Стексова Ю.П., Бердюгина И.С., Шибеев

А.А., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Попов М.В., Баннов А.Г. // *Журнал прикладной химии*, 2016. – Т.89. – №10. – С.1265–1273.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ 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) применяется в многих областях науки и техники [1], но высокая горючесть затрудняет его массовое применение. Для снижения горючести необходимо добавление к полимеру антипиренов, например, галогенсодержащие органические соединения.

Хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) обладает самыми высокими характеристиками огнестойкости среди термопластичных полимеров и имеет самую высокую среди термопластов температуру воспламенения (482 °С) [2]. С этими свойствами ХПВХ может быть предложен как антипирен для снижения горючести композиций на основе ПДЦПД.

Понятно, что ХПВХ может изменить физико-механические свойства, термические характеристики ПДЦПД. В данной работе было рассмотрено влияние ХПВХ на термические свойства композиции, так как это является одним из важных характеристик полимерных материалов.

Методика эксперимента. Очистку мономера проводили в роторном испарителе нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при 103 °С в течение 4 часов. Затем отгоняли низкокипящие примеси под вакуумом 50 Па при 95 °С, после чего поднимали температуру до 100 °С и отгоняли чистый дициклопентадиен. К расчетному количеству ДЦПД добавляли 0,1% Агидол-2. Затем расчетное количество ХПВХ (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 и 15% от массы мономера), растворенного в минимальном количестве ацетона, вносили в мономер и перемешивали с помощью роторного диспергатора ИКА T18 basic при скорости вращения 14000 об/мин. Удаление ацетона проводили при температуре 60 °С с вакуумом с помощью роторного испарителя. В полученную смесь при интенсивном переме-

шивании добавляли катализатор Шрока-Граббса [3] (соотношение 1 : 10000 от массы мономера) и заливали в металлическую форму. Температуру 180 °С реакционной массы в форме поддерживали в течение 1 час. Затем форму с композицией охлаждали до температуры 20 °С.

Далее образцы полученных композиций исследовали методом ДСК с помощью сканирующего калориметра NETZSCH DSC 200 F3 Maia (Германия) в интервале от 20 до 250 °С. Были определены температуры стеклования и теплоты полимеризации при втором подъеме температуры.

Таблица 1. Результаты измерений температуры стеклования и теплоты полимеризации

Концентрация ХПВХ, %	Температура стеклования, °С	Теплота полимеризации, Дж/г
0	119,9	8,24
2,5	121,0	10,04
5,0	122,8	24,12
7,5	124,9	33,67
10,0	128,8	39,51
12,5	132,6	42,12
15,0	136,5	53,58

Выводы. В интервале концентраций ХПВХ от 0 до 15% наблюдается монотонное повышение температуры стеклования от 119,9 °С до 136,6 °С, что указывает на повышение термической стойкости исследуемых композиций. Увеличение теплоты дополимеризации с увеличением концентрации ХПВХ показано, что ХПВХ затрудняет процесс сшивки полидициклопентадиена.

Список литературы

1. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении: материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. – Бийск: АлтГТУ, 2009. – С.22–24.
2. Квятковский Ф.С., Егоров П.Л. Использование пластиков в системах пожаротушения. [Электронный ресурс]. – http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=966. – ста-

- тъя в интернете.
 3. Патент RU2409420 C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дивинилциклопентадиена 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.

НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ КАК СТАБИЛИЗАТОР ВОДОМАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

М.Ю. Филиппова, В.А. Якимова, Д.В. Фисенко
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Filippva09@mail.ru

На сегодняшний день является актуальной проблема дефицита углеводородного сырья, используемого не только в качестве энергоносителя, но и являющегося исходным реагентом для получения многочисленных материалов и веществ. Однако, многие химические предприятия не находят экономически эффективного применения отходов и утилизируют побочные и промежуточные продукты различными способами. Очевидно, что разработка новых веществ и материалов, которая основана на использовании побочных продуктов, является значимой задачей, решение которой должно найти широкое применение [1].

Среди синтетических заменителей продуктов природного происхождения: канифоли, растительных масел особое место занимают нефтеполимерные смолы (НПС). Основной сырьевой базой для них служат побочные продукты и отходы нефтехимических производств и прежде всего жидкие продукты пиролиза углеводородов. Для улучшения свойств НПС проводят модификацию различными химическими реагентами, например, кислород, озон, перекись водорода.

В настоящее время нефтеполимерные смолы находят широкое применение во многих отраслях промышленности: лакокрасочной, шинной и резиновой, в производстве клеев, бумаги, древесно-волоконистых плит, а также для сокращения расхода инден-кумароновых, фенол-формальдегидных и других смол [2]. Одним из направлений использования нефтеполимерных смол является применение их в составе стабильных эмульсий, необходимых в технологии полу-

чения топлив, увеличения нефтеотдачи пластов [3]. Поэтому разработка концентрированных, стабильных при хранении, деформациях и температуре до 90–100 °С высоковязких эмульсий с применением масел, включающих добавку (например, нефтеполимерную смолу) является актуальной задачей.

Целью работы является исследование окисления нефтеполимерной смолы на основе фракции C_{5-9} и применение модифицированных смол в качестве компонента водомасляных эмульсий.

Объектом исследования является нефтеполимерная смола, полученная полимеризацией непредельных соединений фракции C_{5-9} , под действием металлоорганического катализатора $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ (НПС $_{C_{5-9}}$). Окисление смолы проводили пероксидом водорода в количестве от 1 до 9% в условиях межфазного катализа с использованием катализатора молибдата аммония и межфазного агента – тетрабутиламмоний йодистого при температуре 70–80 °С в течение 1 часа.

Приготовление водомасляных эмульсий ВМЭ осуществляли смешением масла И-20А, воды и нефтеполимерной смолы, выполняющей роль поверхностно-активного вещества. НПС вводили в виде 30%-го раствора смолы в смеси углеводородов. Стабильность эмульсии оценивали по степени расслоения (%), то есть по отношению высоты отслоившегося масла (h, см) к общей высоте столба ВМЭ (H, см).

При внесении 0,5% нефтеполимерной смолы в водомасляную эмульсию наблюдали расслоение в течение часа. Увеличение концен-

Таблица 1. Исследование стабильности ВМЭ при использовании исходной и модифицированных смол

Степень расслоения $h/H \times 100$, % при концентрации смолы 1%	НПС $_{C_{5-9}}$, окисленная H_2O_2 в количестве (%)					
	0	1	3	5	7	9
	32	40	44	52	26	63

трации смолы приводит к повышению стабильности ВМЭ. Степень расслоения эмульсии при концентрации 1% НПС_{C5-9} приведена в таблице.

Таким образом, менее окисленные смолы

являются более эффективными добавками для повышения стабильности водомасляной эмульсии.

Список литературы

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол.* – М.: Химия, 1999. – 312с.
2. Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. *Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия ТПУ, 2010. – №3. – 316.*
3. Абрамзон А.А. *Эмульсии.* – Л.: 1972. – 448с.

ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ

Д.В. Фисенко

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

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

Значительный практический интерес и наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одной из фаз является вода [1]. Для стабилизации водомасляных эмульсий применяют различные эмульгаторы. Нефтехимические компоненты, в основном производные продуктов нефтеперерабатывающей промышленности, находят все более широкое применение в качестве эмульгаторов водомасляных эмульсий ввиду их экологической совместимости с дисперсионной средой [2].

В качестве объекта исследования в представленной работе выбраны нефтеполимерные смолы, полученные иницированной полимеризацией фракций C₉ жидких продуктов пиролиза.

Модификацию НПС проводили окислением 30%-го раствора смолы пероксидом водорода (39% водн.) в эмульсии в присутствии катализатора окисления - молибдата аммония, в количестве 0,2% от общей реакционной массы. Концентрацию пероксида водорода варьировали от 0 до 9% от массы смолы. Для эффективной гомогенизации среды использовали агент межфазного переноса – йодистый тетрабутиламмоний, в количестве 1% от общего веса органической фазы. Дозирование H₂O₂ проводили при температуре 40–45 °С, далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании при 75 °С в течение 1 часа.

Для определения содержания двойных связей и основных кислородсодержащих групп в работе использованы стандартные титриметрические методы [3].

При окислении НПС_{C₉} происходит образование карбоксильных и эпоксидных групп, что подтверждает увеличение кислотного числа от 3,7 до 13,2 мг КОН/100 г НПС и эпоксидного числа от 1,8 до 24,3 %.

Для получения водомасляных эмульсий было выбрано минеральное масло марки И-20А с вязкостью 86,5 мПа•с. В качестве стабилизаторов водомасляных эмульсий использовали НПС_{C₉}, полученную при модификации пероксидом водорода.

Эмульсию готовили с использованием роторного диспергатора ИКА Т18 basic при температуре 25 °С. Стабильность эмульсий про-

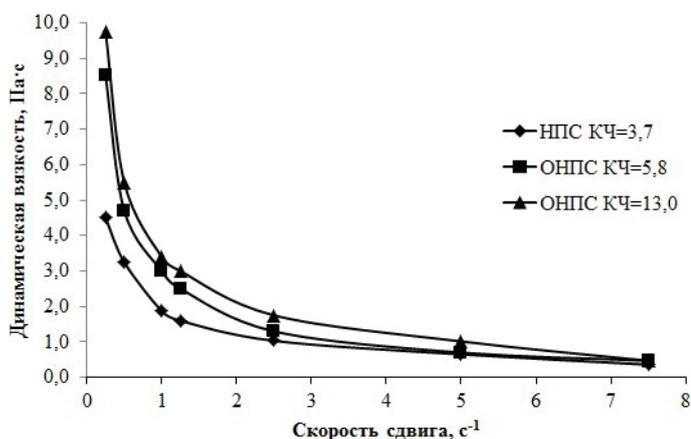


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и кислотного числа (КЧ) ОНПС_{C₉}

верялась в течение 24 часов. Далее измеряли динамическую вязкость полученных эмульсий.

Из графика можно сделать вывод: при повышении скорости сдвига снижается динамическая вязкость полученных эмульсий. Следовательно, данные эмульсии относятся к неньютоновским жидкостям.

Определение краевого угла смачивания поверхности является необходимым условием для исследования свойств эмульсий, применяемых в различных областях, в качестве СОЖ. При добавлении гидрофильного эмульгатора в такую эмульсию вокруг капельки масла образуется

сплошной слой эмульгатора, сообщающий ей некоторую гидрофильность и повышающий её устойчивость.

Краевой угол смачивания образцов полученных эмульсий изменяется от 12,0 до 16,0 град., что свидетельствует о гидрофильности эмульсий.

Таким образом, полученные эмульсии, стабилизированные нефтеполимерными смолами, могут быть использованы в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке.

Список литературы

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368с.
2. Манг Т., Дрезель У. Смазки. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. 2-го англ. изд. под ред. В.М. Школьникова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944с.
3. Одабаян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 250с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОБРАБОТАННЫХ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ ОКИСЛЕННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ 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

Особенно остро стоит проблема получения органических веществ и композиционных материалов, содержащихся в продуктах высокотемпературной переработки углеводородного сырья. В то же время побочные продукты получаемые на многих химических производствах зачастую не находят экономически эффективного применения. Понятно, что актуальной задачей является разработка экономически выгодных и целесообразных технологий, основанных на использовании побочных продуктов [1].

Одним из наиболее перспективных путей переработки жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС), которые являются синтетическими углеводородными олигомерами, содержащие непредельные углеводороды, что позволяет их использовать в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. В зависимости от строения непредельных углеводородов, пре-

обладающих в жидких продуктах пиролиза, получаемые нефтеполимерные смолы классифицируют следующим образом [1]: ароматические смолы, получаемые сополимеризацией главным образом алкенилароматических углеводородов, содержащихся во фракциях C_8-C_{10} ; алифатические смолы, синтезируемые сополимеризацией алифатических непредельных углеводородов, содержащихся во фракции C_5 ; сополимерные смолы, получаемые сополимеризацией непредельных мономеров (алкенилароматических и алифатических), содержащихся во фракциях C_8-C_{10} и C_5 .

Накоплен положительный опыт использования нефтеполимерных смол в народном хозяйстве. Основными достоинствами НПС является их способность к пленкообразованию, а также высокая температура размягчения и водостойкость. Но наряду с достоинствами смол, также имеются и недостатки, важнейшие из которых

– низкая адгезия и высокая окисляемость. В результате чего, свойства не всегда удовлетворяют требованиям потребителей. Улучшение характеристик смол осуществляется с помощью модификации.

Целью настоящей работы является исследование физико-химических характеристик модифицированных моноэтаноламином нефтеполимерных смол, полученных окислением алифатических НПС надуксусной кислотой.

Объектом исследования выбрана алифатическая нефтеполимерная смола (НПС_{C5}), полученная полимеризацией непредельных соединений фракции C₅ жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы TiCl₄-Al(C₂H₅)₂Cl и далее окисленная (ЭНПС_{C5}) надуксусной кислотой, полученной *in situ*, при температуре 70–75 °С при соотношении «окислительная система: смола» равном 0,5 : 1 в течение 3 часов [2].

Модификацию ЭНПС_{C5} проводили в растворе о-ксилола и бутанола взятых в соотношении 85 : 15, моноэтаноламином в количестве 2% от

ЭНПС_{C5}. Температуру поддерживали в течение 1 часа равной 140 °С, затем поднимали до 150 °С и выдерживали реакционную массу при перешивании еще 1 час. По истечении двух часов реакционную смесь охлаждали, полимер осаждали в этанол, затем полимер декантировали, дополнительно промывали в этаноле и сушили.

Лакокрасочные покрытия наносили методом полива из 40% раствора исследуемых образцов смол в сольвенте нефтяном на тщательно очищенные от жировых и других загрязнений ацетоном стандартные металлические пластины.

Свойства покрытий, такие как адгезия, твердость, прочность при ударе, прочность покрытия при изгибе, водостойкость, водопоглощение, исследовали с использованием стандартных методов.

Исследование свойств покрытий на основе обработанных моноэтаноламином окисленных нефтеполимерных смол имеют повышенную твердость, эластичность и адгезию, однако для всех покрытий характерна невысокая прочность при ударе и водопоглощение.

Список литературы

1. Думский Ю.В. *Нефтеполимерные смолы.* – М.: Химия, 1998. – 168с.
2. Bondaletov V., Bondaletova L., Hamlenko A. // *Procedia Chemistry*, 2014. – №10. – 275–279.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЕ ПОР В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ И α -ЧАСТИЦАМИ

С. Чинзориг, А.Г. Мацымоха, В.В. Сохорева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Ch.saikhanaa_s@yahoo.com*

В последние годы классические трековые мембраны (ТМ), полученные облучением полимеров ускоренными тяжелыми ионами (Ar, Xe, Co, Kr и т.д) с последующим травлением латентных треков, находят широкое применение в медицине, биотехнологии и экологии [1–2]. Однако, площадь, занимаемая порами в таких мембранах не должна превышать (10–12)% от общей площади ТМ из-за уменьшения её прочности. Кроме того выбор толщины мембранной основы будет зависеть от энергии ионов и, соответственно, от пробегов их в полимере.

В настоящей работе проводились исследования возможности использования α -частиц и

протонов высокой энергии для создания ТМ с высокой пористостью и регулируемыми толщинами основы.

Исследуемые образцы ПЭТФ (полиэтилентерефталата) подвергались воздействию потоков высокоэнергетичных протонов с энергией 6,8 МэВ и α -частиц с энергией 28 МэВ. Облучение проводилось на ускорителе циклотрон Р-7М ФТИ ТПУ. При плотности тока 0,1 мкА/см², время экспозиции для облучаемых пленочных образцов составляло ПЭТФ составляло: 1,5; 2; 2,5 и 3 минуты соответственно.

После облучения пленки ПЭТФ подверглась дополнительно сенсбилизации ультрафи-

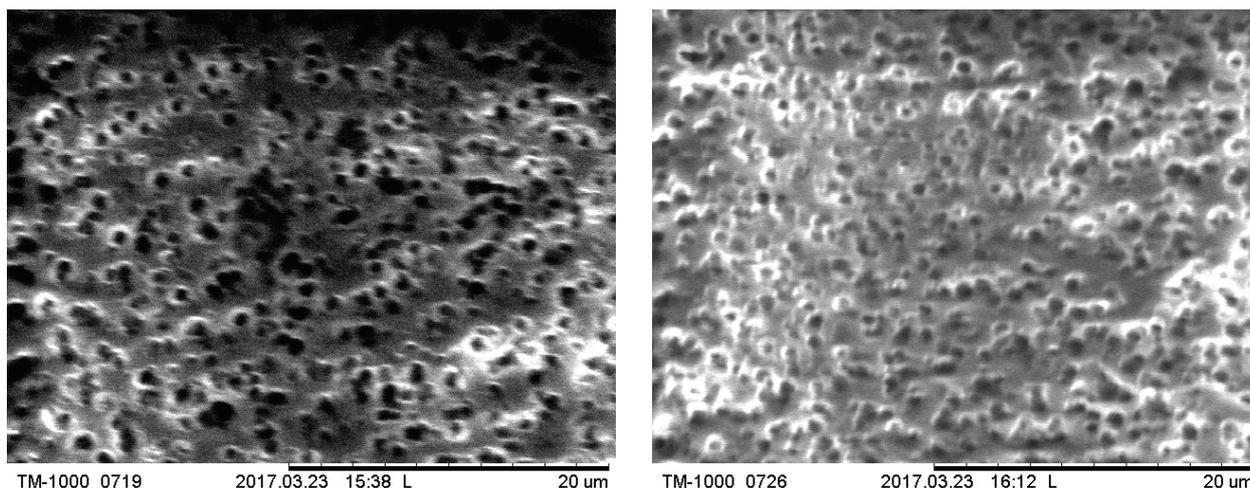


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхностей ПЭТФ ТМ (а) время облучения 90 сек. (б) время облучения 120 сек.

Таблица 1. Результаты измерений

Облучение протонами			
№	Время облучения, сек	Количество пор, 1/см ²	Диаметр пор по СЭМ, мкм
2	90	$3,5 \cdot 10^7$	0,876
3	120	$4,7 \cdot 10^7$	0,889
4	160	$5 \cdot 10^7$	0,915
5	180	$5,5 \cdot 10^7$	0,934
Облучение α -частицами			
1	120	10^{13}	0,4

олетом. Для этого пленка располагалась между эритемными лампами типа Э-300 с длиной волной $\lambda = (300-320)$ нм. Для более равномерной деструкции по толщине исследуемых пленок, обработке УФ-излучением подвергали обе стороны образца. Время экспозиции для всех образцов было одинаковым и составляло 30 мин.

После воздействия УФ пленки подвергались химическому травлению в 2М растворе гидроксида натрия в течение 35 минут, при температуре 70 °С для получения сквозных пор.

Исследование микроструктуры образцов, плотности пор, а также определение диаметра пор на поверхности мембран проводили с помо-

щью сканирующего электронного микроскопа «ТМ-1000» (НИТАСНИ). Так как при воздействии электронов микроскопа, образцы полимеров заряжаются и снимок может быть искажен, пленки в камере микроскопа крепились на проводящем скотче, обуславливающим сток заряда. Ниже на рисунке 1 представлены фрагменты микрофотографий поверхности ТМ, полученной в результате воздействия протонного облучения.

Плотность пор определялась путем подсчета количества пор, расположенных на площади снимка. Опции микроскопа позволили определить диаметры пор в автоматическом режиме. Результаты представлены в таблице 1.

Вывод

По результатам исследования можно делать следующий вывод. Облучение альфа частицами позволяет сформировать ТМ (ПЭТФ) с толщиной ~ 400 мкм с плотностью пор 10^{13} 1/см². Соответственно при облучении протонами с толщиной ~ 400 мкм с плотностью пор 10^7 1/см². Различие в плотности пор при облучении протонами и альфа частицами, вероятно, можно объяснить более высокой ионизационной способностью альфа частиц по сравнению с протонами.

Список литературы

1. Акименко С.Н. и др. Свойства трековых мембран на основе полиэтиленнафталата // ВИНТИ. Сер. «Критические технологии». Мембраны, 2002. – №15. – С.21–28.
2. Головкин В.М., Сохорева В.В. Ионно-трековые технологии получения мембран и металлических нано-и микроструктур // мембраны, 2012. – Т.2. – №2. – С.119.

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА ПУТЕМ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

А.О. Видеркер

Научный руководитель – студент НИ ТПУ, А.А. Кобякова

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4, sashaviderker@yandex.ru

Жидкое стекло, или водный щелочной раствор силикатов натрия или калия, является многофункциональным веществом и используется как конечный продукт (силикатный клей), так и в качестве исходного сырья для создания других материалов (силикатные краски, строительные растворы, пропитка тканей и других материалов для защиты от огня и т.д.). Способы производства растворимого стекла можно разбить на сухие и мокрые [1]. На данный момент основным способом его получения является щелочной, относящийся к мокрым способам. Тем не менее, в промышленном производстве не подлежат последующему использованию вторичные отходы стеклобоя, вследствие недопустимой концентрации посторонних примесей. В данной работе рассматривается метод получения жидкостекляной композиции из отходов лампового стекла.

Основной характеристикой жидкого стекла является силикатный модуль, показывающий отношения оксида кремния к щелочному оксиду в полученном растворе. Для каждой сферы использования растворимого стекла необходимо определенное значение этого модуля. Например, для силикатной краски, при получении которой может быть использовано полученное жидкое стекло, его величина должна лежать в пределах от 2,5 до 4 [2].

Экспериментальная часть

В ходе данной работы были опробованы два способа получения жидкого стекла с заменой кремнеземсодержащего сырья боем лампового

стекла. В первом способе (ЖСт-1) стеклобой и часть гидроксида натрия в течение 15 минут активировали в вибромельнице, после чего добавляли нагретую дистиллированную воду, оставшуюся щелочь и продолжали активацию в течение 1,5 часов (таблица 1). Была получена суспензия, обладающая низкой устойчивостью, что отрицательно влияет на качество полученного раствора. Значение силикатного модуля у данной композиции $M_1 = 0,76$ что является недостаточным для приготовления краски. Из этого можно сделать вывод, что данный способ получения жидкого стекла из стеклобоя является нецелесообразным.

Таблица 1. Состав исходной сырьевой смеси и значение синтезированной композиции

Состав	Содержание компонентов в композиции, мас. %			
	стеклобой	NaOH	NH ₄ F	H ₂ O
ЖСт-1	35,7	14,3	–	50
ЖСт-2	30,2	14,3	1,5	54

Вторым способом являлся кремнефторидный. Сухостеклобой, фторид аммония и гидроксид натрия проходили активацию в планетарной мельнице 30 минут, после чего к смеси приливалась дистиллированная вода и активация продолжалась еще 1,5 часа (ЖСт-2). На выходе была получена однородная суспензия светло-серого цвета и большим запахом аммиака, что говорит о разложении фторида аммония в процессе синтеза. Значение силикатного модуля

образца $M2 = 1,95$, из чего следует возможность применения данного способа синтеза, но требуются дополнительные исследования.

Вывод

В результате проведенной работы установлена принципиальная возможность получения жидкостекольной композиции на основе отхо-

дов стекла. Дальнейшие исследования в данном направлении являются перспективными как с экологической, так и с экономической точки зрения, так как при использовании данного способа снижаются энергетические затраты при производстве и происходит утилизация отходов, применение которых в данное время не является распространенным.

Список литературы

1. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. *Растворимое стекло.* – М.: Промстройиздат, 1956. – 413с.
2. ГОСТ 18958-73. *Краски силикатные.* – Москва: Изд-во стандартов, 1973. – 8с.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОИНСПИРИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАТОВ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

А.С. Гага

Научный руководитель – младший научный сотрудник Н.Е. Торопков

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4, nastyu.gaga.1999@mail.ru

Сегодня производство имплантатов во многом идет рядом с развитием аддитивных технологий, при этом в медицине все чаще возникает необходимость реконструкции, замещения участков костной ткани и протезирования фрагментов опорно-двигательной системы. Ведётся активный поиск биосовместимых материалов, направленных на коррекцию костных травм. Однако, доступность и экспрессное производство отсутствует. При обширных дефектах костей требуются использования имплантатов со сложной геометрией, которую можно получить при помощи рентгеновской томографии и 3D-печати технологией FDM индивидуальных протезов для каждого пациента. В этом плане используются полилактиды как одни из самых крупных видов биоразлагаемых полимеров.

Цель работы: получить композит на основе кальциевых фосфатов, сходных минералогическим составом с человеческой костью, и полилактида высокой молекулярной массы, пригодного для 3D-печати методом FDM и имеющего достаточную прочность для использования в специальных областях восстановительной хи-

рургии.

Внутри структура человеческой кости представляет собой пористую матрицу, состоящую из микроскопических систем костных трубок, вставленных друг в друга [1]. Данные трубки преимущественно состоят из кристаллического ГАП. За основу композита был выбран кристаллический гидроксиапатит (ГАП), который был получен по разработанной ранее технологии [2]. В эксперименте использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100 г/моль [3].

Было выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию и предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10–12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата, после чего был подобран необходимый пластифицирующий компонент – глицерин, так как данный компонент является продуктом расщепления сахарозы в организме и присутствует в клетках организма.

Также в ходе наших исследований было замечено, что при насыщении полилактида водой

Таблица 1. Прочность образцов на сжатие и изгиб

Шифр	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Прочность при сжатии, МПа	60	59	54	54	52	50	71	69	72	78	78	80	82	79	78	72
Прочность на изгиб, МПа	38	32	21	20	20	20	33	39	38	40	41	41	39	37	32	30

из атмосферы, при печати происходит вспенивание композита с деструкцией полимера, поэтому нами был выбран стабилизатор ацетат серебра в комплексе с этилсалицилатом, который несет обеззараживающую функцию, препятствуя полимеру вбиранию в себя клеток и образование злокачественных.

Напечатанные образцы с различным процентным содержанием были исследованы на

прочностные характеристики (таблица 1).

Исследования показали, что введение добавок привело к упрочнению конечных свойств композита, а также к улучшению реологических свойств шликера при печати на 3д-принтере. Также, например, образец №13 соответствует прочностным характеристикам человеческой кости.

Список литературы

1. Rittweger J., Beller G., Ehrig J., Jung C., Koch U., Ramolla J., Schmidt F., Newitt D., Majumdar S., Schiessl H., Felsenberg D. *bone-muscle strength indices for the human lower leg. Bone Elsevier Science Publishing Company, Inc., 2000.– Vol.27.– №2.– P.319–326.*
2. N.E. Toropkov et al *Influence of synthesis conditions on the crystallinity of hydroxyapatite obtained by chemical deposition 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.– Vol.156.– №1.– P.6–13.*
3. Bret D. Ulery, Lakshmi S. Nair, Cato T. Laurencin *Biomedical Applications of Biodegradable Polymers // Polym Sci B Polym Phys., 2011 June 15.– 49(12).– 832–864.*

ВЛИЯНИЕ МУКИ НА СВОЙСТВА ХЛЕБА

Р.И. Ганиев

Научный руководитель – учитель начальных классов И.С. Ершова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Гимназия №39»
450077, Башкортостан, г. Уфа, ул. Достоевского 67, gym39ufa@gmail.com

Во все времена хлеб был и остается мерилом благополучия народа. Его сравнивали с золотом, солнцем, самой жизнью. Искусство выпекать хлеб из теста перешло в Грецию, а затем в Рим за 400 лет до Рождества Христова. В настоящее время хлебопекарная промышленность России является одной из ведущих отраслей агропромышленного комплекса. Несмотря на это, каждая домохозяйка печет хлеб в домашних условиях.

Цель данной работы – используя хлебопечь, освоить технологию выпечки хлеба в домашних условиях, выявить влияние муки на органолептические и физико – химические показатели хлеба.

За основу взяли следующий рецепт приготовления хлеба: масло подсолнечное – 1,5 ст.л., вода – 365 мл (температура 30–40 °С), соль – 1,5 ч.л., сахар – 1,5 ст.л., мука – 565 г, дрожжи – 3,5 ч.л. Из приведенного рецепта видно, что основными ингредиентами являются вода и мука.

Известно, что важнейшими компонентами муки, от которых зависят свойства теста и качество изделий, являются белки, углеводы и жиры. Белки ржаной муки отличаются от белков пшеничной муки. В ржаном тесте не образуется

губчатого клейковинного каркаса. Значительная часть белков ржаной муки в тесте неограниченно набухает и переходит в коллоидное состояние. Ржаное тесто характеризуется большой вязкостью, пластичностью и малой упругостью.

К органолептическим показателям хлеба относятся качество корочки, окраска, вид мякиша, консистенция, вкус, запах. К физико – химическим – влажность хлеба, пористость, кислотность.

Технология приготовления хлеба включает в себя следующие этапы: 1) подготовка сырья (просеивание муки, нагрев воды); 2) замес теста (клейстеризация крахмала, спиртовое и молочнокислое брожение, набухание белков с образованием клейковины); 3) созревание теста; 4) выпечка хлеба (обезвоживание поверхности, карамелизация сахаров, образование темной корочки, разрушение (денатурация) белков, образование твердого каркаса); 5) охлаждение.

В результате выпекания хлеба из ржаной и пшеничной муки получили следующие результаты (рис. 1, 2).

Органолептические свойства:

- хлеб из пшеничной муки – поверхность ровная, гладкая, корочка золотистая, мя-



Рис. 1. Мука пшеничная, тесто и хлеб из пшеничной муки

киш молочного цвета, рыхлый, воздушный, легко возвращается в исходное состояние после нажатия, вкус сладковатый, нежный, бархатистый;

- хлеб из ржаной муки – поверхность шероховатая, с трещинами, корочка темная, коричневатая, мякиш темный, на ощупь склизкий, влажный, после нажатия остаются вмятины, вкус яркий, насыщенный, солоновато – сладкий.

Список литературы

1. Соболева Е.В., Сергачева Е.С. *Технология и организация производства продуктов переработки зерна, хлебобулочных и макаронных изделий. Лабораторные работы: Учеб.-метод. пособие.* – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 50с.
2. Пащенко Л.П., Жаркова И.М. *Технология хлебобулочных изделий.* – М.: КолосС, 2008. – 389с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЧАСТИЦ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ФТОРИДНЫМ СПОСОБОМ

Л.А. Головина

Научные руководители – к.т.н. А.Ю. Макаеев; переводчик в сфере профессиональных коммуникаций А.А. Черкасова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Северская гимназия»
636070, Россия, Томская область, г. Северск, ул. Калинина 88, gimnazija@tomsk-7.ru

Диоксид титана является самым распространенным белым пигментом для лакокрасочной промышленности, а также применяется для производства бумаги, косметики, продуктов питания и в качестве наполнителей для пластмасс. На его долю приходится более 90% применяемых белых пигментов. В отличие от других белых пигментов, таких как $PbCO_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ZnO , $ZnS \times BaSO_4$, он является наи-



Рис. 2. Мука ржаная, тесто и хлеб из ржаной муки

Физико-химические свойства (определены качественно):

- хлеб из пшеничной муки – более пористый;
- хлеб из ржаной муки – более влажный и кислый.

Таким образом, мука влияет на органолептические и физико-химические показатели хлеба, выпечка хлеба – сложный технологический процесс.

более химически инертным.

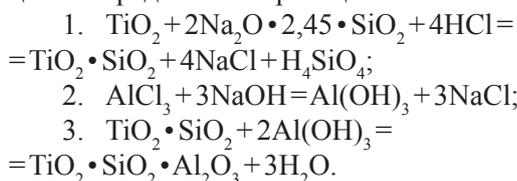
До 2014 года диоксид титана не производился в России и полностью закупался за рубежом в объеме до 80 тыс. тонн. С появлением завода «Крымский титан» в г. Армянске, появилась возможность импортозамещения, однако и сейчас пигментный TiO_2 довольно дорог (в следствии сложности и экологической опасности существующей хлоридной технологии) и его доля в

общей стоимости лакокрасочных материалов (ЛКМ) достигает 10–25%. Это заставляет производителей красок снижать его потребление, заменяя более дешевыми аналогами.

В НИ ТПУ разработан фторидным способ получения диоксида титана [1], лишенный ряда недостатков хлоридного способа и в настоящее время ведется его промышленная адаптация.

Одной из важнейших стадий получения пигментного диоксида титана является модификация полученных частиц TiO_2 с целью устранения влияния фотокаталитического эффекта, приводящего к пожелтению связующих, эмалей и лаков, а также повышению адгезионной способности частиц и восприимчивости лаками. Известный в мире метод модификации частиц диоксида титана сводится к последовательному нанесению на их поверхность пленок диоксида кремния и оксида алюминия.

Модификация поверхности нано порошка-ми оксидов кремния и алюминия не позволяет получать слои покрытия необходимой сплошности, поэтому в работе был использован золь-гель процесс. Общая схема исследованных нами процессов представлена реакциями:



Первая стадия – осаждение геля оксида кремния, вторая – оксида алюминия и третья – термофиксация покрытий. Первоначально полученные по фторидной технологии порошки TiO_2 , были исследованы на микроскопе VEGA3SBH в СТИ НИЯУ МИФИ. Установлено, что размер

исходных частиц находится в диапазоне 35–45 мкм. Так как, оптимальный размер уже модифицированных частиц белых пигментов должен составлять 20–30 мкм (порошки производства Dupont), порошки были дополнительно измельчены на планетарной мельнице Fritch с керамическими мелющими телами до размера 10–15 мкм.

Исследование золь-гель процесса проводили на установке с мешалкой с автоматическим непрерывным измерением pH среды. В пульпу с TiO_2 добавляли жидкое стекло и HCl (для поддержания pH 2,2–2,5). Время перемешивания составило 15–20 мин. Установлено, что при pH менее 2,5 и концентрации SiO в растворе менее 1% полимеризация кремневой кислоты незначительная. Далее раствор переносили в другую емкость для получения гелеобразных соединений кремния и алюминия, которые осаждаются на развитой поверхности частиц TiO_2 . Для этого использовали 40% раствор $AlCl_3$ и 40% NaOH. Для образования гелей диоксида кремния и гидроксида алюминия поддерживали pH 6,5–7,0 и температуру 85–90 °C. Для упорядочивания структуры алюмосиликатного покрытия частицы выдерживали в течение 30–35 минут при температуре 70–80 °C и фильтровали. Далее проводилась промывка пульпы и центрифугирование. Сушка-прокалка пигмента диоксида титана проводилась при 380–400 °C.

В результате получен пигментный диоксид титана с высокой адгезионной способностью, визуально отличавшийся от исходного TiO_2 . В настоящее время ведется исследование поверхности частиц и устойчивость алюмосиликатного слоя.

Список литературы

1. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. // Фтораммонийный способ переработки ильменита. Химическая промышленность сегодня, 2007. – №9. – С.13–17.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ ИЗ ИСТОЧНИКА ИТИГЭЛОВА «УЛЗЫТА АРШАН»

А.А. Голубева

Научный руководитель – ассистент Е.В. Петрова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10

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

Вода издавна считалась одним из действенных средств лечения разных болезней и недугов. И сейчас водолечение не теряет популярности, т.к. лечение в санаториях, спа-комплексах на различных курортах и источниках и по сей день весьма распространено.

Побывав в селе Оронгой Иволгинского района республики Бурятии летом 2016 года, от местных жителей мы узнали о том, что на его территории расположен святой источник «Улзыта аршан», водой из которого, как утверждают местные жители, можно излечить многие болезни. Нам стало интересно, действительно ли вода из источника является целебной и с чем связан ее оздоровительный эффект.

Цель работы: установление причины лечебных свойств воды из источника Итигэлова.

Задачи:

- ознакомиться с историей местности, где расположен источник
- изучить химического состава данной воды
- рассмотреть влияния веществ, входящих в состав воды, на организм человека

В качестве объекта исследования брали воду из источника «Улзыта аршан». Определить содержание тех или иных веществ, входящих в состав исследуемой воды, трудно при помощи органов зрения и обоняния, поэтому в данной работе определение содержания разных веществ проводили тремя способами: качественными химическими реакциями на вещества, также методом инверсионной вольтамперометрии и методом потенциометрии.

Методика эксперимента:

Определение фтора, а также показателя водорода проводилось при помощи рН-метра/ионметра потенциометрическим методом используя стеклянный электрод для измерения рН и фтор-селективный для определения концентрации фтор-ионов. Индикаторный электрод опускают в исследуемый раствор, рН которого

требуется определить, и измеряют его потенциал относительно электрода сравнения. Этим же методом определялся фтор, но перед измерением потенциала исследуемого раствора, приготавливаются градуировочные растворы NaF следующей концентрации: 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 моль/дм³. После построения градуировочного графика проводили определение содержания фтор-ионов в исследуемой воде.

Определение серебра проводилось при помощи метода инверсионной вольтамперометрии. Для определения серебра в качестве фонового электролита использовали 0,04М раствор нитрата калия. При определении серебра в воде изначально снимают вольтамперограмму фонового электролита, при отсутствии сигналов на фоновой кривой вводят образец пробы воды объемом 1 мл и снова проводят эксперимент в тех же условиях. На вольтамперограмме появляется сигнал серебра, интенсивность которого зависит от концентрации серебра в исследуемом растворе. Расчет концентрации серебра в исследуемой воде проводили методом градуировочного графика. Для его построения снимали вольтамперограммы градуировочных растворов AgNO₃ известной концентрации и фиксировали значения интенсивности сигнала.

Определение наличия свинца, железа, сульфатов и карбонатов проводилось при помощи качественных реакций. Определение жесткости воды проводили титриметрическим методом анализа.

В результате проведенных экспериментов было установлено наличие в воде фтора и серебра, а также возможное наличие некоторых веществ (сульфаты, карбонаты, свинец, железо). Изучив литературу по влиянию этих веществ на организм человека, наша гипотеза подтвердилась. Стоит также отметить, что исследуемая вода может негативно воздействовать на организм человека в связи с содержанием фтора и тяжелых металлов.

Список литературы

1. www.genesha.ru.
2. <http://chem21.info/info/1641728/>.
3. <http://old.muzeurb.ru/2015/10/30/k-svyatym-is-tochnikam/>.

ПРОВЕРКА КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ф.Э. Дайнатович¹, И.Д. Лябогор¹, М.Б. Кадлубович²

Научный руководитель – к.т.н., ассистент М.В. Киргина

¹Муниципальное бюджетное образовательное учреждение «Сибирский лицей»
634041, Россия, г. Томск, ул. Усова 56, sibliz@mail.tomsknet.ru

²Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4, liceum@tpru.ru

Дизельное топливо занимает третье место в структуре экспорта Российской Федерации, после нефти и газа, кроме того дизельное топливо используется грузовыми автомобилями которые занимают существенную долю логистических перевозок на рынке. Вместе с тем качество производимого в Российской Федерации дизельного топлива значительно хуже мирового, ежегодно производится более 10 млн. тонн некачественного топлива. В связи с чем, мониторинг качества продаваемого на автозаправочных станциях дизельного топлива является крайне актуальной

задачей.

Основными регламентируемыми свойствами дизельных топлив являются цетановый индекс, фракционный состав, вязкость и плотность, а также массовая доля серы. Цетановый индекс – основной показатель воспламеняемости дизельного топлива, определяет запуск двигателя и расход топлива. Фракционный состав – влияет на полноту сгорания топлива, дымность и токсичность выхлопных газов. Вязкость и плотность – определяют процессы испарения и смесеобразования в дизельном двигателе. Вязкость

Таблица 1. Результаты экспериментального исследования и расчета физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик образцов дизельного топлива

№	Параметр	Результаты				Требования стандарта
		Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	
1	Температура кипения 10%-ной (по объему) фракции, °С	174	173	195	181	нет
2	Температура кипения 50%-ной (по объему) фракции, °С	245	249	251	222	не выше 280
3	Температура кипения 90%-ной (по объему) фракции, °С	310	310	312	269	нет
4	Температура кипения 95%-ной (по объему) фракции, °С	319	324	327	288	не выше 360
5	Содержание серы, мг/кг	1166	1713	50	15	K2 – 500 K3 – 350 K4 – 50 K5 – 10
6	Плотность при 15 °С, кг/м ³	829,1	830,5	834,0	810,7	не более 843,4
7	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,9400	2,9976	3,3700	2,1915	1,8–5,0
8	Цетановый индекс (метод ISO 4264), пункты	47,8	48,0	48,4	49,4	не менее 47
9	Цетановый индекс (метод ГОСТ 27768-88), пункты	48,9	49,5	48,8	48,7	
10	Цетановый индекс (метод ASTM D976-06), пункты	51,2	51,8	50,9	51,9	

также влияет на смазывающие характеристики топлива. Массовая доля серы – определяет образование нагара, коррозию и износ дизельного двигателя.

Цель работы: провести анализ качества дизельного топлива, продаваемого в г. Томске. В связи с чем, была произведена покупка четырех образцов дизельного топлива на различных автозаправочных станциях.

В ходе работы экспериментально были определены: содержание серы в образцах дизельных топлив (с помощью прибора «Спектроскан-S», по ГОСТ Р 52660-2006 «Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны»); плотность и вязкость топлив (с помощью вискозиметра Штабингера, по ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности»); а так же фракционный состав образцов (с помощью аппарата для разгонки нефтепродуктов АРНС по ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения

фракционного состава», метод А).

Кроме того, был осуществлен расчет цетанового индекса дизельных топлив различными способами. Полученные параметры сравнили с требованиями предъявляемыми к качеству дизельных топлив ТР ТС 013 2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» и ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» (таблица 1).

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что Образцы 3 и 4 соответствуют всем требованиям ГОСТ и Технического регламента, при этом, по содержанию серы относятся к экологическому классу Евро-4 (К4). Образцы 1 и 2, соответствуют требованиям ГОСТ и Технического регламента по всем параметрам кроме содержания серы, которое в данных топливах превышает требования даже экологического класса Евро-4 (К2).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ ПОРОД

П.Д. Екимов, Н.В. Тихонова, А.М. Нуриева
Научный руководитель – к.х.н. И.А. Екимова

*Областное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение
«Томский физико-технический лицей»
634049, Россия, г. Томск, ул. Мичурина 8*

Таловские чаши – твердые образования в форме чаш, наполненные водой. Государственный памятник природы в Томской области, находящийся в 40 км к юго-востоку от Томска.

Цель данной исследовательской работы заключалась в изучении памятника природы Томской области «Таловские чаши».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить информацию о Таловских чашах,
- организовать экспедицию на Таловские чаши,
- провести обследование Таловских чаш и взять образцы твердых образований для исследований,
- провести эксперименты с твердыми образованиями Таловских чаш.

Прохладным октябрьским утром мы затопились на электричку. В электричке мы радовались, потому что любим кататься и глазеть в окно. Если вы собрались на Таловские чаши – са-

дитесь слева в вагоне. Оттуда открывается прекрасный вид на холмики, дубравы и деревушки. Справа же вы увидите бетонные стены станций и безжизненные заводы. Час умиротворенности и природы. Скоро мы приблизимся к чашам. Доехали, вышли на станцию «41 километр» и отправились пешком к Таловским чашам. Путь казался длинным и полным опасностей. Мы как бравые путешественники пробирались через бурелом, а грязевые лужи казались болотом. Тропинки не были хорошо протоптаны, а наши ноги не были настолько длинны, чтоб выкарабкаться из «засасывающей» тебя грязи. Однако идти было приятно. Вместе с нами группы людей торопились к чашам. Невольно начинаешь завидовать людям, которые находят время и средства для путешествий. Чище воздуха мы не встречали, солнцу не нужно было продираться сквозь смог города и оно приятно грело нас даже холодным октябрем. День только разгорался, а мы уже сняли куртки. Нашим экскурсоводом был Николай Сергеевич Новгородов (novgorodov.tomsk.

гу). После общения с ним мы сделали вывод: если вы не любите экскурсии – вам попадались плохие экскурсоводы. Помимо того, что он рассказывал то, что необходимо, он рассказывал о мифологии, истории названий, легендах и забавных историях, связанных с чашами. Мы много времени провели в разговорах.

По прибытии на место мы были немного огорчены. Из тайного уголка нетронутой природы чаши превратились в курортный район. Костровищ было достаточно, чтобы посадить пару отрядов школьных лагерей. Стоит поговорить о человеческом влиянии. Нами в интернете было проведено расследование на наличие фотографий первозданного вида чаш. Такое фото мы не нашли. Николай Сергеевич говорил, что без влияния человека чаша может вырасти высотой больше его роста. Были истории о путниках, которые в поисках воды смотрели в землю и были очень удивлены, когда вместо кажущегося изда- лека гигантского муравейника встречали чашу, наполненную кристально чистой водой. Надо охранять природу, мы поддерживаем идею создания заповедника в этой зоне.

В местах исчезнувших чаш нами были най- дены известковые образования – фрагменты твердых образований Таловских чаш. Известко- вые образования состоят из известнякового туфа

(травертина). Чаши сформировались благодаря выходу на поверхность земли вод, насыщен- ных известью. В состав стенок чаш также вхо- дит бернессит, придающий им землистый цвет. Бернессит – достаточно редкий минерал, пред- ставляющий собой оксид марганца сложного со- става. В лабораторных условиях на образцы чаш воздействовали соляной кислотой и наблюдали выделение газа (скорее всего, углекислого газа), что подтверждает гипотезу об их карбонатном составе. Рассмотреть структуру твердых обра- зований помогли снятые электронные микрофо- тографии. Электронная микроскопия позволила выявить пористый характер образцов, устано- вить элементный состав. Были выявлены сле- дующие элементы в достаточном количестве: кальций, углерод, кислород и др. Наличие пор может способствовать процессу сорбции. Сорб- ция – это поглощение конкретных компонентов из раствора твердыми веществами. Нами были подготовлены цветные растворы красителей (всего пять растворов одинаковой концен- трации). Образцы чаш опускали в эти растворы и фиксировали время, за которое происходит их обесцвечивание. В среднем сорбция протекала в течение 3 часов. Обесцвечивание растворов про- исходило полностью.

Список литературы

1. *Электронный ресурс: <https://ru.wikipedia.org> (дата обращения: 25.03.2017).*

КАРБОНАТЫ В ЖИЗНИ НАШЕЙ ПЛАНЕТЫ И В ЧЕЛОВЕЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

А.В. Казанцев

Научный руководитель – учитель химии и биологии Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

Карбонаты широко распространены в при- роде, образуя более 80 минералов, а также гор- ные породы. Карбонаты в своем большинстве имеют биогенную природу происхождения и образуют круговороты кальция, магния и оксида углерода.

Карбонаты являются уникальным строи- тельным материалом от египетских пирамид до наших дней. Однако агрессивная атмосфера современных городов оказывает вредное влия- ние на все карбонатные породы, используемые

в строительстве и облицовке зданий, создании городской скульптуры.

Актуальность работы: в связи с интересом к химической науке для меня важно расширение и углубление знаний, так как на изучение этих соединений на уроках отводится мало времени.

Объект изучения: карбонаты.

Предмет изучения: разнообразие карбона- тов и их реакция на воздействие агрессивных сред

Цель исследования: экспериментальным

путем проверить устойчивость различных карбонатов к действию кислот, щелочей, солей.

Задачи:

1. Изучить образование важнейших карбонатных минералов в природе.
2. Изучить коллекцию карбонатных минералов.
3. Провести эксперимент по изучению устойчивости карбонатов к действию кислот, щелочей и солей.

Методика.

1. Изучение влияния кислот (1% уксусная, 1% соляная, 1% серная) на известняк, мрамор, малахит, доломит.

А) Взвесить образец.

Б) Поместить на сутки в раствор кислоты. Вести наблюдения. Вынуть образец, просушить, взвесить. Отметить разницу масс (если есть)

2. Провести опыт – имитацию влияния кислотности – оксида серы II на состояние мела и мрамора.

Для этого в большую колбу положить кусочки известняка, мрамора и мела, залить их водой

и сжечь в колбе серу. Закрыть пробкой колбу. Оставить на сутки. Наблюдать. Вынуть образец, просушить, взвесить. Отметить разницу масс (если есть).

3. Проверить школьные мелки на содержание в них карбонатов.

4. Провести реакции разложения карбонатов.

5. Провести имитацию круговорота углерода, пропуская его через известковую воду, через растворы солей (Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+}).

Выводы:

1. Изучили образование природных карбонатов биогенным путем.

2. Убедились, что карбонаты подвергаются действию кислот в большей степени, чем других реагентов.

3. «Экспериментальные» кислотные осадки оказывают небольшие разрушения карбонатов.

4. Школьные мелки содержат не только карбонаты, но и другие примеси.

5. Изучили экологические аспекты влияния агрессивных свойств атмосферы на карбонаты.

Список литературы

1. Алексеев С.В. Экология. 9 класс.– С-Пб, 1997.
2. Габриелян О.С. Химия 9 класс.– М.: Дрофа, 2013.
3. Гоголевская Н.И., Стунеева Ю.Б., Карманова О.В. Карбонаты // Химия в школе, 2010.– №6.– С.9–17.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.А. Карташова, Р.Р. Гайфуллин

Научные руководители – к.х.н., ассистент Е.В. Булычева; к.х.н., ассистент Е.В. Петрова

nata777natasha@mail.ru

Аскорбиновая кислота – органическое соединение с формулой $C_6H_8O_6$, представляет собой белый порошок с кислым вкусом.

Биологическое значение. Витамин С – вещество, необходимое для организма. Недостаток данного витамина приводит к такому заболеванию как цинга. Известно, что витамин С – антиоксидант, принимает участие в окислительно-восстановительных реакциях, защищает организм от последствий стресса, повышает активность лейкоцитов, увеличивает устойчивость к инфекциям, переводит двухвалентное железо в трехвалентное восстанавливает витамин Е, и т.д.

Организм человека не может запастись витамином С, поэтому его нужно постоянно восполнять. Суточная потребность от 50 мг и более. Он содержится во многих продуктах: фруктах, овощах, ягодах, а также на данный момент производится множество фарм. препаратов, в которых содержится аскорбиновая кислота.

Методы определения аскорбиновой кислоты

В качестве методов определения содержания аскорбиновой кислоты были выбраны титриметрический метод анализа и метод вольтам-

Таблица 1. Полученные результаты

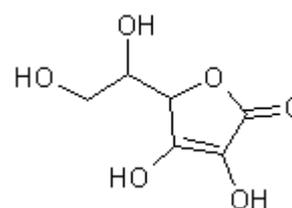
Наименование продукта	Содержание аскорбиновой кислоты (мг/100 г) Титриметрия	Содержание аскорбиновой кислоты (мг/100 г) Вольтамперометрия	Содержание Аскорбиновой кислоты (мг/100 г) Литературные данные
Апельсин	3,76	19,02	50–60
Лимон	6,50	36,24	40–50
Грейпфрут	1,42	16,12	45
Вишня	10,35	Не обнаружена	8–12
Брусника	6,77	7,21	15–20
Брусника кип.	–	2,36	
Апельсин кип.	–	5,14	
Лимон кип.	–	9,84	

перометрии.

Титриметрический анализ основан на титровании содержащейся во фруктах и ягодах аскорбиновой кислоты 0,05 н раствором йода до изменения окраски раствора после прибавления лишней капли титранта.

Метод вольтамперометрии основан на измерении тока в зависимости от потенциала, подаваемого на поверхность индикаторного электрода при протекании электрохимической реакции.

Выводы. Проведенные исследования показали, что в цитрусовых и ягодах, купленных нами, содержание аскорбиновой кислоты не такое высокое, как описывается в литературных источниках. Возможно, это связано с тем, что сейчас цитрусовые и ягоды являются несезон-

**Рис. 1.**

ными, и поэтому содержание витамина С так отличается. Так же мы вскипятили выжатые соки и убедились, что при тепловой обработке содержание витамина С (аскорбиновой кислоты) уменьшается, поэтому лучше употреблять в пищу свежевыжатые соки, а также свежие фрукты, овощи и т.д.

Список литературы

1. Авакумов В.М. *Современное учение о витаминах.* – М.: Химия, 1991. – 214с.
2. Гессен А. *Аскорбиновая кислота и ее практическое применение.* – Л.: 1953. – 9с.
3. Романовский В.Е., Синькова Е.А., *Витамины и витаминотерапия. Серия «Медицина для вас».* – Ростов н/д: «Феникс», 2000. – 320с.
4. Шилов П.И., Яковлев Т.Н. *Справочник по витаминам.* – М., 1960.
5. Кролевец А.А. *Витамины с пользой для здоровья // Химия в школе, 2008. – №3. – 8–15с.*

ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Е.В. Киселёв¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина²

¹Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ 634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kisevgen99@yandex.ru

Одна из главных экологических проблем современного мира – огромное количество полимерных отходов, в том числе, биоразлагаемых.

Поэтому развитие различных технологий их переработки очень важно. Полилактид – биоразлагаемый полимер, используемый для про-

Таблица 1. Влияние концентрации катализатора на выход лактида-сырца ($\beta_{л-с}$), лактида ($\beta_{л}$) и чистоту лактида

Концентрация Sn(Oct) ₂ , % мас.	0,9	0,99	1,6
$\beta_{л-с}$, %	92	86	90
$\beta_{л}$, %	25	28	30
T _{пл} , °C	95–97	94–96	94–95

Таблица 2. Влияние состава полимерной смеси на выход лактида-сырца ($\beta_{л-с}$), лактида ($\beta_{л}$) и чистоту лактида

Полимерная смесь	$\beta_{л-с}$, %	$\beta_{л}$, %	T _{пл} , °C
I	90	30	94–95
II	81	22	90–100
III	64	15	110–114

Таблица 3. Характеристики поглощения света функциональными группами, полученных соединений в ИК-области

Группа	–ОН	–СН–	–С=О	–СН ₃	–СН–	–С–О–	–С–С–
Диапазон частот, см ⁻¹	3550, 1047	2950	1759, 1268	1450	1380	1194, 1130, 1093	926, 868

изводства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, различная тара), а также в медицине (хирургические нити). В промышленности полилактид получают поликонденсацией молочной кислоты, которую, в свою очередь, получают из ежегодно возобновляемых ресурсов, таких как кукуруза и сахарный тростник. Данный процесс сложный, многостадийный и дорогостоящий. Поэтому переработка использованных или некачественных изделий из полилактида позволит сократить количество технологических операций и уменьшить стоимость данного полимера.

Целью настоящей работы является выбор концентрации катализатора (октоата олова) процесса деполимеризации полилактида, обеспечивающей максимальный выход мономера с высокой степенью чистоты.

В качестве объекта исследования использовали изделия, полученные из полилактида (I) и его смесей с неорганическими пигментами (II), которые получали смешением в расплаве и далее подвергали горячему прессованию, и прутки для 3D печати (III) с поперечным сечением в среднем около 1 мм, полученный экструзионным методом. Процесс деполимеризации проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течении 30 минут при температуре – 200–250 °C и давлении 30 мбар. Полимеризацию проводили в течении 5–6 часов при давлении 10–600 мбар и температуре 120–180 °C. Выделение полимера проводили путем переосажде-

ния в этаноле. Идентификацию полученного мономера и полимера проводили с помощью ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали, определяя выход лактида-сырца и чистоту лактида, чистоту мономера – по температуре плавления.

Исследования показали (табл. 1, 2), что оптимальным количеством катализатора Sn(Oct)₂ для разложения полилактида до L- или D-мономера является 1,6% от исходной массы полимера. При данном значении катализатора полимерные смеси также легко деструктируют, однако при этом получается смесь L- и D-изомеров лактида (табл. 2).

Об этом свидетельствуют данные температур плавления, которые превышают значения T_{пл} для индивидуальных мономеров на 5–10 °C. Следовательно, любое высокотемпературное воздействие на полимер приводит к изменению его первоначальной структуры, что в дальнейшем сказывается на строении продуктов его деструкции. Несмотря на это, из данной смеси изомеров лактида можно синтезировать полимер с молекулярной массой более 500000. Согласно [1] полученный нами полилактид, имеющий температуру плавления 160 °C, представляет собой сополимер L-/D,L полилактида, где содержание L-мономера составляет 95%. Факт получения лактида и полилактида подтверждается данными ИК-спектроскопии (табл. 3) и литературными данными [2].

Список литературы

1. Гужова А.А. *Электретные композиционные материалы на основе полилактида / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Казань, 2016. – 132с.*
2. *Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid) / Journal of Polymers and the Environment, 2001. – Vol.9. – №2. – P.63–84.*

СРАВНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА ЛАКТИДА

П.И. Кокорина¹, Е.И. Пащук¹, А.Е. Лукьянов²
 Научный руководитель – аспирант А.Е. Лукьянов²

¹Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
 634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.e.lukianov@gmail.com

Уже сейчас можно с уверенностью говорить, что в будущем биоразлагаемые полимеры на основе растительного сырья вытеснят классические пластики, такие как полиэтилен, полипропилен и т.п. Одним из распространённых биоразлагаемых пластиков является полилактид. Данный полимер приобрел большую популярность за-за своих химических и биологических свойств. Он применяется в изготовлении экологической разлагаемой упаковки, лекарственной оболочке, изделий медицинского назначения (нитей, имплантатов) и т.п. [1]. Существует несколько способов синтеза полилактида. Через азеотропную полимеризацию, полимеризацию олигомера молочной кислоты и полимеризацию димера молочной кислоты с раскрытием кольца лактида [2].

В данной работе были рассмотрены технологии синтеза лактида. Поэтому в ходе работы были выбраны методы синтеза лактида из молочной кислоты и их сравнение. В ходе эксперимента L-молочную 80% кислоту подвергали концентрированию и поликонденсации при температуре 160 °С, вакууме 50 мбар и времени 4 часа на роторно-пленочном испарителе. У получившегося олигомера молочной кислоты брали образцы для анализов на ИК спектры, динамическую вязкость, а также рассчитывали выход олигомера молочной кислоты. После проводили деполимеризацию олигомера с получением лактида-сырца содержащего в себе примеси (молочной кислоты, мезо-лактида, воды). Деполимеризацию проводили под вакуумом 20 мбар с подачей азота, температура реакционной смеси 260–280 °С. Полученный лактид-сырец отфильтровывали от жидкой фракции с помощью вакуумного насоса и измеряли температура плавления

лактида-сырца. После чего, лактид-сырец дважды очищали методом перекристаллизации в безводном этаноле. Дальше очищенный лактид сушили в эксикаторе под вакуумом. После осушки у лактида измеряли температура плавления. При достижении справочной температуры плавления лактида, рассчитывали конечный выход лактида.

Поликонденсацию и деполимеризацию проводил как молочной кислоты без содержания катализаторов, так и с оксидом цинка как часто используемым катализатором в данной технологии синтеза лактида. В таблице 1 представлены данные по деполимеризации олигомера молочной кислоты при одинаковых параметрах синтеза.

Таблица 1. Результаты деполимеризации олигомера МК

Деполимеризация МК	Выход лактида, %	Tпл лактида, °С
Без всего	59,5	72–73
С оксидом цинка	80,9	86–87

Проанализировав полученные данные можно сказать, что использование оксида цинка на стадии деполимеризации олигомера молочной кислоты, выход лактида увеличивается на 20%, а температур лактида сырья на 14–17 °С выше. После деполимеризации лактид дважды перекристаллизовывали в безводном растворе этанола. Результаты перекристаллизации представлены в таблице 2.

Выход лактида после двух перекристаллизаций с использованием оксида цинка составил 33%, а температура плавления лактида без всего так и не достигла справочной.

В итоге наилучшей из технологий, оказалась технология с использованием ZnO. Это не удивительно, ведь большинство работ в основном посвящены синтезу лактида с использованием оксида цинка. Полученные результаты подтверждают целенаправленное использование оксида цинка при синтезе лактида.

Список литературы

1. Auras R.A. et al. (ed.). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications.*— John Wiley & Sons, 2011.— Vol.10.
2. Hu Y. et al. *Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly (lactic acid)* // *Materials*, 2016.— Vol.9.— №3.— С.133.

Таблица 2. Результаты очистки лактида методом перекристаллизации

Очистка лактида в этаноле	Выход лактида после очистки, %	Тпл лактида, °С	Выход продукта, %
Без всего	53,9	90–91	19
С оксидом цинка	62	95–96	33

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ НА СКОРОСТЬ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ

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

Самое необыкновенное вещество в мире. Вещество, которое создало нашу планету. «Сок жизни». И это всё о воде. Вода интересна для исследования своими обычными и необычными свойствами. Меня заинтересовало явление замерзания воды.

Возникла проблема исследования: как замерзает вода при разных условиях? Цель исследования: выяснить условия, влияющие на скорость замерзания воды. Объект исследования: вода. Предмет исследования: явление замерзания воды при разных условиях. Гипотеза связана с предположением, что на замерзание воды влияет только температура окружающего воздуха.

Вода существует в жидком, газообразном и твердом агрегатных состояниях. При нормальных условиях температура кипения воды 100 °С, замерзания – 0 °С, плотность 1 г/см³.

Я решила проверить скорость замерзания воды при разной температуре. Наливала водопроводную воду в пластиковую емкость, выносила на мороз при температурах минус 10, минус 20 и минус 30 градусов Цельсия, отмечала время, за которое вода полностью замерзала. Также решила проверить, влияет ли объем воды на скорость ее замерзания. Разные объемы воды выставляла при одинаковой температуре на мороз.

Температуру во всех экспериментах определяла датчиком цифровой лаборатории PROLog. Как показали результаты эксперимента, чем ниже температура окружающего воздуха, тем быстрее замерзает вода. Чем больше объем воды, тем больше требуется времени для ее замерзания. Это связано с теплоемкостью воды, т.е. способностью воды накапливать и сохранять тепло.

Далее я решила проверить, зависит ли скорость замерзания воды от ее первоначальной температуры. Брала контейнеры с водой одного объема, но наливала воду разной температуры: 20, 40, 60 и 90 градусов Цельсия, выставляла на мороз. Оказалось, чем выше исходная температура воды, тем дольше замерзает вода.

Зависит ли скорость замерзания воды от перемешивания? Для ответа на этот вопрос провела следующий эксперимент: взяла 2 емкости с одинаковыми объемами воды по 300 мл, в одном стаканчике вода перемешивалась с помощью магнитной мешалки, в другом не перемешивалась. Оказалось, перемешивание замедляет замерзание воды. При перемешивании более теплая вода из нижних слоев не позволяет так быстро охлаждаться верхнему слою. Кроме того, при перемешивании замедляется, нарушается процесс кристаллизации.

Следующий эксперимент показал: если ем-

кость закрыта, замерзание воды идет медленнее. В закрытом контейнере между водой и крышкой есть слой теплого воздуха, который препятствует быстрому охлаждению воды.

Вода, которую мы используем обычно в быту, содержит растворенные вещества, т.е. является раствором. А очищенная от растворенных веществ вода называется дистиллированной. Разная ли у них температура замерзания? Для проведения эксперимента были взяты образцы дистиллированной, водопроводной и с добавлением соли разной концентрации. Датчиком цифровой лаборатории PROLog я измерила массовую долю соли во взятых растворах. Образцы одинакового объема были выставлены на мороз. Оказалось, чем больше содержание растворенных веществ, тем дольше замерзает вода. У соленой воды плотность больше, поэтому ниже температура замерзания. Действительно, соленые моря замерзают при более низкой температуре, чем пресные водоемы.

Выдвинутая гипотеза о том, что на скорость

замерзания воды влияет только температура окружающего воздуха, не подтвердилась. На скорость замерзания воды влияют все проверенные факторы.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Чем больше объем воды, тем дольше она замерзает.
2. Чем ниже температура окружающего воздуха, тем быстрее вода замерзает.
3. Горячая вода замерзает медленнее, чем холодная.
4. При перемешивании вода замерзает дольше.
5. В закрытой емкости вода замерзает медленнее.
6. Чем больше растворенных солей в воде, тем она медленнее замерзает.

Данное исследование позволило расширить и углубить мои знания о самом известном и самом необыкновенном веществе – воде.

Список литературы

1. *О.С.Габриелян и др, Химия. Вводный курс – 7.– М.: Дрофа, 2013.– С.137–139.*

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ИНДАЗОЛА ЧЕРЕЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТЫ

А.А. Кузнецов

Научный руководитель – магистрант В.В. Матвеевская

*Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4*

Азолы и их производные находят широкое применение в разных сферах жизни: они активно используются в тонком органическом синтезе, также многие из них представляют интерес в качестве биологически активных веществ. Спектр биологической активности азолов достаточно широк: антибактериальная, антифунгицидная, нейрорепрессивная, гипотензивная и т.д. Одним из представителей класса азолов является индазол.

Индазол (бензопиразол) представляет собой гетероциклическое ароматическое органическое соединение. Это бициклическое соединение состоит из «слияния» бензола и пиразола. Как и другие азолы, индазол и его производные обладают биологической активностью. Так, например, сегодня известен рутениевый комплекс

индазола – КР1019 – проявляющий значительную противораковую активность. Однако это вещество не является коммерчески доступным, а его синтез в лабораторных условиях сопряжен с некоторыми трудностями. Известная методика получения индазола включает в себя стадии образования взрывоопасных соединений.

В связи с этим, данная работа посвящена разработке удобного метода синтеза индазола без использования пожаро- и взрывоопасных солей диазония. Для этого мы выбрали арендиазоний трифторметансульфонаты.

Ароматические соли диазония широко используются в тонком органическом синтезе, в виду их высокого синтетического потенциала. В последнее десятилетие описан новый класс ароматических солей диазония – арендиазоний

трифторметансульфонаты (трифлаты) -, обладающих уникальными физическими и химическими свойствами. Такие соединения хорошо растворимы во многих органических растворителях, устойчивы при хранении, пожаро- и взрывобезопасны. Эти характеристики делают арендиазоний трифторметансульфонаты перспективными соединениями для использования их в реакции получения индазола. Арендиазоний трифторметансульфонаты являются относительно новым классом соединений, поэтому на сегодняшний день нет достаточно полной информации об их реакционной способности, в связи с этим использование трифлатов для синтеза индазола яв-

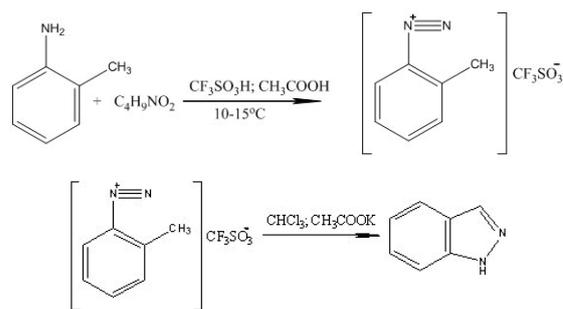


Рис. 1. Предлагаемая методика получения индазола

ляется актуальным не только с практической, но и с научной точки зрения

Список литературы

1. *Andreas Schmidt, Ariane Beutler, Bohdan Snovydyuch. Recent Advances in the Chemistry of Indazoles // Eur. J. Org. Chem. 4073–4095.*
2. «Гетероциклические соединения» под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 5.– М., 1961.– с.135.
3. *Christian G. Hartinger, Stefanie Zorbas-Seifried, Michael A. Jakupec, Bernd Kynast, Haralabos Zorbas, Bernhard K. Keppler. From bench to bedside – preclinical and early clinical development of the anticancer agent indazolium trans-[tetrachlorobis(1H-indazole)ruthenate(III)] (KP1019 or FFC14A) // Journal of Inorganic Biochemistry 100 (2006) 891–904.*
4. Эльдерфилд «Гетероциклические соединения», 1961.– Т.5.– С.136–138.
5. *Elena A. Krasnokutskaya, AssiyaZh. Kassanova, Makpal T. Estaeva, Victor D. Filimonov. A new synthesis of pyridinyltrifluoromethanesulfonates via one-pot diazotization of aminopyridines in the presence of trifluoromethanesulfonic acid // Tetrahedron Letters 55 (2014) 3771–3773.*

ПОЛУЧЕНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО КЛЕЯ

М.А. Кузьменко

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

Современная жизнь невозможна без электронной техники. Очень часто в процессе в процессе создания и ремонта электронных приспособлений и различного рода вычислительной техники не обойтись без такого состава, как токопроводящий клей. Основными характеризующими показателями этого состава являются наличие минимального удельного, а также низкого теплового сопротивлений и хорошая адгезивная способность. Возникла проблема исследования: возможно ли в условиях школьной лаборатории создание токопроводящего клея?

Объект исследования: токопроводящий клей.

Предмет исследования: создание образцов

клея со свойствами электропроводности.

Цель исследования: создать самостоятельно токопроводящий клей.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что в условиях школьной лаборатории возможно создание токопроводящего клея и проверки его эффективности.

В источниках сети интернет мы нашли много советов по изготовлению токопроводящего клея, но в основном, предложенные варианты были дорогостоящими. Предлагают готовить клей на основе порошка серебра, порошка меди, никеля.

Задача нашего исследования – приготовить недорогой токопроводящий клей.

Мы решили использовать для приготовления токопроводящего клея в качестве основы доступные в розничной торговле клеи: ПВА, конторский силикатный, резиновый клей. В качестве токопроводящей добавки решили использовать графит.

В процессе эксперимента установили, что на основе резинового клея не стоит готовить токопроводящий клей, т.к. он быстро засыхает, плохо перемешивается с графитом, неравномерно распределяется по поверхности. Клей конторский силикатный также непригоден как основа для токопроводящего клея: он плохо склеивает стеклянные пластинки, при высыхании становится хрупким.

Поэтому в качестве основы мы взяли клей ПВА: 65 г упаковка, стоимость 30 рублей.

В качестве графита сначала решили взять измельченный грифель простого карандаша. Оказалось, не очень легко его можно измельчить, кроме того, он содержит примеси глины, а глина не проводит ток. Поэтому целесообразно использовать чистый порошковый графит, который оказался недорогим и доступным в приобретении. Стоимость графита от 50 руб/кг.

Вначале мы приготовили экспериментальные образцы в разном массовом соотношении клея и графита от 1 : 1 (максимально) и 1 : 0,025.

Проверяли способность проводить ток при-

бором мультиметром. Невысохшие еще образцы все проводили ток.

После нанесения образцов на поверхность стекла и полного высыхания, проводимость упала до нуля. Значит, нужно увеличить концентрацию графита в образцах.

При повторном проведении эксперимента мы увеличили содержание графита до соотношения 1 : 2 и выше. Нанесенные на стекло, и высохшие дорожки клея проводили ток.

Важное свойство клея – адгезия, (от лат. *adhaesio* – прилипание) – сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел. Приготовленным клеем мы склеили попарно стеклянные, пластиковые, картонные пластинки. Наш клей обладал хорошей адгезивной способностью для стекла и картона, пластик склеивался хуже. Внутри на расстоянии нескольких сантиметров поместили в соприкосновении с клеем медные тонкие проволочки. Для проверки электропроводности касались щупами прибора разных «усиков» проволоки, ток проходил, значит, клей обладает токопроводящей способностью.

Выдвинутая гипотеза подтвердилась, в условиях школьной лаборатории можно создать недорогой токопроводящий клей, который может заменить при мелком электрических схем и механизмов.

Список литературы

1. *Что такое клей, проводящий ток.* – <https://www.asutpp.ru/elektrika-v-kvartire/tokoprovodyashhij-klej.html>.
2. *Как приготовить токопроводящий клей без особых зампов?* <http://www.telemaster.ru/sekret/klei.html>.

ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.В. Липеев, Н.С. Гончарова

Научный руководитель – аспирант Н.А. Смирнова

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение

Гимназия №55 имени Е.Г. Вёрсткиной

634059, Россия, г. Томск, ул. Ференца Мюнниха 12/1, gimn55@yandex.ru

Нельзя представить жизнь современного общества без полимеров. Практическое значение этих веществ и материалов на их основе огромно. Масштабы роста промышленного производства высокомолекулярных соединений непрерывно растут, что приводит к ряду важнейших экологических проблем. На сегодняшний момент полимерные отходы составляют примерно двенадцать процентов от всего быто-

вого мусора, и их количество постоянно растет. Опираясь на данные, приведенные в статье [1], объем потребления полимеров в мире превысил 210 млн. тонн. Наибольшая доля потребления приходится на полиэтилен (порядка 37%), на втором месте – полипропилен (около 26%), на третьем – поливинилхлорид (примерно 18%). В качестве объекта исследования был выбран второй по потреблению полимерный материал – по-

Таблица 1. Результаты испытаний на изгиб

Наименование образца	Макс. нагрузка, МПа	Модуль упругости, МПа	Разрушение, мм
Первичный	31,057	1728,37	20
Вторичный	30,875	1771,92	20

Таблица 2. Результаты испытаний на разрыв

Наименование образца	Макс. нагрузка, МПа	Модуль упругости, МПа	Разрушение, %	Предел текучести, МПа
Первичный	19,990	2131,03	1,94	16,89
Вторичный	20,210	2289,9	2,3	17,3

липропилен.

Полипропилен представляет собой твёрдое, лёгкое, полупрозрачное вещество, получаемое в несколько стадий путём полимеризации пропена. Процесс полимеризации проводится в присутствии металлоорганических комплексных катализаторов - обычно аллилов алюминия с треххлористым титаном при температуре до 70 °С в среде углеводородных растворителей [2].

Годовой объём производства ПП в мире составляет приблизительно 64 200 тыс. тонн.

Диаграмма на рисунке 1 показывает распределение количества производимого полипропилена (в %) по странам.

Полипропилен имеет очень широкий спектр областей применения. Производство искусственных волокон (ткани, схожие с натуральной шерстью, шелком, льном, хлопком); машино-

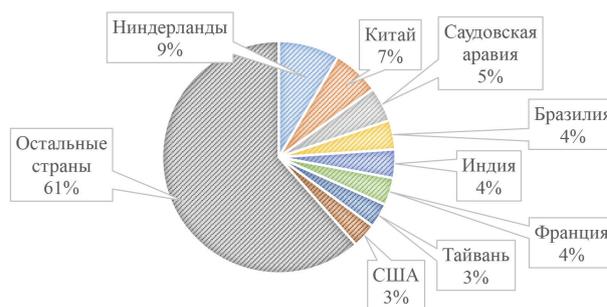


Рис. 1. Распределение объема производства полипропилена по странам

строение (звукоизолирующие материалы); медицина (тары, требующие стерилизации, одноразовые шприцы); пищевая индустрия (стаканы, вилки, тарелки) [3].

Производство полипропилена в Томске

Одним из основных производителей полипропилена в Томской области является ООО «Томскнефтехим». С 1980 года количество производимого полипропилена выросло на 40 000 и стало составлять 140 000 тонн в год.

Основываясь на огромных объемах производства и внушительном потреблении полипропилена встает важный вопрос о возможности вторичной переработки данного материала.

С этой целью были сопоставлены физико-механические свойства первичного и вторичного полипропилена. Данные приведены в таблице 1 и таблице 2.

В результате проделанной работы было показано, что вторичный полипропилен не уступает по своим характеристикам первичному полимеру. Разница между измеренными значениями находится в пределах погрешности.

Список литературы

1. Ким В.С. Теория и практика экструзии полимеров. – М.: «Химия», 2005. – 556с.
2. Дж. Уайт, Д. Чой Пер. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. – М., 2006. – 240с.
3. В.В. Зувев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. Физика и химия полимеров. – Санкт-Петербург, 2010. – 43с.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.В. Лысакова¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина²

¹Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа №49 634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lenal-zvezda@mail.ru

Носителями запаха в различных растительных компонентах являются эфирные масла – маслянистые летучие смеси с характерным вкусом и запахом, нерастворимые в воде. Одним из популярных растений-эфироносителей считается мята перечная, эфирное масло которого, широко используется в пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, медицине и ароматерапии [1].

Выделение эфирного масла из практически любого растительного сырья может осуществляться двумя основными способами: экстракцией с помощью растворителя и перегонкой с водяным паром.

Целью данной работы является определение наиболее эффективного способа получения эфирного масла мяты перечной в лабораторных условиях.

В качестве исходного сырья для получения эфирного масла были взяты высушенные листья, стебли и цветки мяты перечной. Для выделения эфирного масла использовались такие методы, как паровая дистилляция (I), обычная экстракция этиловым спиртом (III) и экстракция с использованием аппарата Соклет (II) [2].

Для определения показателей качества выделенного эфирного масла производился расчет потери массы сухого вещества, плотность

экстракта, кислотное и эфирное число, показатель преломления. В качестве эталона было взято товарное эфирное масло мяты перечной (IV), произведенное ООО ПК Аспера (г. Москва).

Из литературы известно, что больше всего эфирного масла в мяте перечной содержится в листьях и соцветиях – до 3 и 4–6% соответственно и всего до 0,3% в стеблях. Проанализировав полученные экспериментальные данные (табл. 1) и сравнив их с литературными, сделали вывод о том, что наиболее эффективным методом получения эфирного масла мяты перечной является метод перегонки с водяным паром, так как при этом наблюдался наибольший переход эфирных компонентов в растворитель, а показатели масла, полученного данным способом, наиболее близки к показателям товарного масла. Однако при этом количество выделяемого масла очень низкое из-за использования сухого мате-

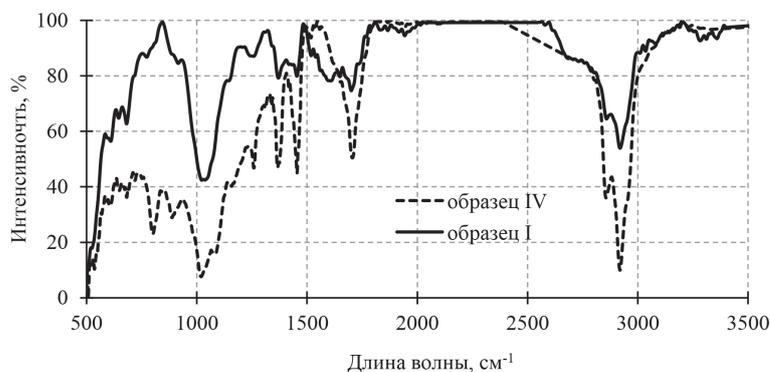


Рис. 1. ИК-спектры эфирного масла I и IV

Таблица 1. Экспериментальные данные по выделению эфирных масел из мяты перечной

Определяемый показатель	Метод выделения эфирных масел			Эталон
	I	II	III	
Потеря массы, %	24	14	5	–
Сухой остаток, г	–	0,1305	0,404	0,0835
ρ , г/см ³	–	0,87652	0,8349	0,8898
Кислотное число	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Эфирное число	3,6	0,4	–	1,1
n_D^{20}	1,3326	1,362	1,3625	1,457

риала в качестве сырья, а не свежесобранного.

Анализ ИК-спектров (рис. 1), полученных образцов показал, что в составе исследуемых масел присутствуют следующие функциональные группы органических веществ: непредельные и ароматические углеводороды, амины, фенолы, карбоновые кислоты, спирты, кетоны,

альдегиды, эфиры.

Эти данные согласуются также с литературными сведениями, где указывается, что в состав эфирного масла перечной входят: ментол, ментон, ментилацетат, ментофуран, лимонен, цинелол, терпеноиды.

Список литературы

1. *Войткевич С.А. Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии.* – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 329с.
2. *Волгина Т.Н., Сорока Л.С., Мананкова А.А.*

Лабораторный практикум по промышленной органической химии: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 100с.

ИЗУЧЕНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ВМЕСТО ВОДОПРОВОДНОЙ

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

В беседе с продавцами местных магазинов мы выяснили, что в последние 2–3 года в нашем селе наблюдается значительное повышение спроса на бутилированную воду.

Возникла проблема исследования: целесообразно ли использовать бутилированную воду вместо водопроводной воды? Объект исследования: бутилированная и водопроводная вода. Предмет исследования: качественные и количественные характеристики образцов воды. Цель: сравнить образцы бутилированной воды с водопроводной, сделать вывод о целесообразности употребления бутилированной воды вместо воды водопроводной. Гипотеза исследования связана с предположением, что бутилированную воду стоит использовать только для питья, а для приготовления пищи использовать водопроводную.

Для достижения цели исследования необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить научно – учебные источники по теме исследования.
2. Провести качественную и количественную оценку свойств воды бутилированной и водопроводной.
3. Провести анкетирование населения с целью выяснения употребления бутилированной воды.

Для проведения эксперимента была взята

вода: водопроводная из крана жилых домов; из питьевого фонтанчика в школе; бутилированная вода, которую, как показало анкетирование, чаще всего используют жители нашего поселка: «Ключевая вода», «Афины», «Лель», для маленьких детей «Спелёнок».

В экспериментальной части работы сравнили образцы воды по органолептическим показателям и некоторым количественным характеристикам. Измерение количественных показателей воды проводились датчиками цифровой химической лаборатории PROLog. Сопоставили результаты замеров с требованиями к питьевой воде по СанПиН. Также мы сравнили характеристики и состав воды бутилированной по данным, указанных на этикетках. Вода «Лель», «Афины», «Спелёнок» содержат меньше нормативов важных ионов: кальция, магния, гидрокарбоната.

По сравнению с водопроводной водой, значительно менее минерализованы образцы «Спелёнок», «Лель», «Афины». По водопроводной воде и воде из питьевого фонтанчика у зам.директора школы по АХЧ имеются заключения из лаборатории оценки качества воды. Вода из фонтанчика соответствует нормативам питьевой воды по СанПиН, вода водопроводная превышает норматив по железу.

Как показало анкетирование населения, около 70 % покупают бутилированную воду для

питья. Из них около 15% используют бутилированную воду для приготовления пищи и чая. Постоянно приобретают воду только одного вида (Ключевая вода или Афины) лишь 10% (у кого есть кулеры). Остальные покупают любую воду, имеющуюся в продаже в день посещения магазина. В селе бывают перебои с подачей чистой воды из-за ремонтных работ или аварий, тогда люди вынуждены приобретать бутилированную воду или очищать с помощью фильтров водопроводную.

В результате выполнения работы удалось сравнить наиболее употребляемые образцы воды в водопроводной водой.

Гипотеза исследования о том, что бутилированную воду стоит использовать только для

питья, а для приготовления пищи годится и водопроводная, подтвердилась частично.

Выводы по работе:

1. В школе дети могут без опасения для здоровья употреблять воду из школьного питьевого фонтанчика, нет необходимости им приносить в школу бутилированную воду.

2. Водопроводную воду для питья (из-за превышения содержания железа) населению лучше заменить на бутилированную.

3. Больше всего соответствует нормативам качества расфасованных вод по СанПиН «Ключевая вода».

4. Для приготовления пищи можно использовать водопроводную воду.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества* <http://ozpp.ru/standard/pravila/sanpin214107401/>.
2. *Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. Санитарно – эпидемиологические правила и нормативы.*
3. СанПиН 2.1.4.1116-02 <http://www.etch.ru/norma.php?art=3>.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ ОЗЕРА БОТАНИЧЕСКОЕ, РАСПОЛОЖЕННОГО НА ТЕРРИТОРИИ ДЕНДРОЛОГИЧЕСКОГО ПАРКА СИБИРСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

Ю.С. Матвеева

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Петрова

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение средняя общеобразовательная школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 18а*

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

Озеро Ботаническое является рекреационной зоной Мокрушинского микрорайона. Вода озера используется населением в садоводстве и хозяйственных нуждах, также летом на территории озера люди устраивают пикники и даже купаются в водоеме, несмотря на то, что зона оснащена таблоидом, информирующем о запрете купаться в нем.

Также стоит заметить, что неподалеку от водоема располагалась нефтебаза. Неоднократно происходили утечки топлива, которое вместе с грунтовыми водами попадало в озеро. Около года назад озеро было очищено от нефти.

Цель данной работы это исследование качества воды оз. Ботаническое на территории дендрологического парка Сибирского ботанического сада.

Задачи:

1. Изучить информацию об озере Ботаническое (о его географическом положении, последних исследованиях и о очистке озера от нефти).

2. Провести анализ технической документации по требованиям, предъявляемым к воде из водоемов, предназначенных для культурно-бытового водопользования.

3. Выявить основные требования, предъявляемые к воде в водоемах, предназначенным для культурно-бытового водопользования.

4. Провести анализ воды из озера Ботаническое на ее соответствие требованиям СанПиН 2.1.5.980-00.

Изучив информацию об озере, мы выяснили, что оно относится к культурно-бытовому водопользованию, а значит, качество воды в нем должно соответствовать таким требованиям СанПиН 2.1.5.980-00. Основные показатели, которые регулируются в водоемах культурно-бытового назначения это рН воды, содержание нефтепродуктов, нитратов и количество бактерий [1]. По данным показателям была проверена вода из озера Ботаническое.

Методика эксперимента

Для определения качества воды согласно СанПиН 2.1.5.980-00 нами была отобрана вода с поверхности и из глубины озера, т.к. свойства воды и ее химический состав отличаются в зависимости от глубины.

Для определения рН использовали универсальный индикатор «Лакмусовую бумагу». Универсальный индикатор последовательно меняет цвет при переходе из кислой среды в щелочную.

Определения нитратов проводили иономе-

трическим методом.

Сущность метода состоит в измерении концентрации нитратов с помощью нитрат-селективного электрода, потенциал которого линейно зависит от концентрации нитрат-ионов в растворе. Для определения количественного содержания нитратов строят градуировочный график зависимости потенциала индикаторного электрода от концентрации нитрат-ионов в растворе. В качестве стандартного раствора использовали 1 н раствор KNO_3 .

Для определения содержания бактерий и нефтепродуктов в оде использовали флуориметрический метод анализа, основанные на способности веществ светиться под воздействием света. Для определения бактерий в качестве маркера используют никотинамидадениндинуклеотид, который выделяют бактерии в процессе жизнедеятельности. Для определения нефтепродуктов в воде методом флуорисценции предварительно проводили процесс экстракции нефтепродуктов из воды гексаном. Нефтепродукты представляют собой непредельные углеводороды, способные поглощать свет в видимой области.

Все определенные и измеренные параметры воды с поверхности и из глубины озера Ботаническое не превышают значения предельно допустимой нормы, указанной в СанПиН 2.1.5.980-00.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод».

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

В.С. Медведева¹

Научные руководители – учитель русского языка и литературы А.Ю. Калугина¹;
к.х.н., доцент Т. Н. Волгина²

¹Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Петуховская СОШ»
634570, Россия, Томская область, Томский район, с. Петухово, ул. Рабочая 20

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, folkler@sibmail.com

Благородные металлы – это золото, серебро, платина, палладий, рутений, родий, осмий, иридий.

Названия этих элементов пришли к нам из разных стран и языков.

Слово «золото» имеет общие корни со славянским словом «желтый» (более раннее название которого «зёлто») и в переводе с латыни

«*aurum*» – означает желтый.

Слово «серебро» по своему происхождению связано со славянским словом «серп», обозначающим серебристый лунный серп.

«Плохое серебро» – это одно из названий платины, которое происходит от испанского слова «*plata*», что означает «серебришко».

Осмий образует тетраоксид (OsO_4) с очень

Таблица 1. Содержание металлов в земной коре

Металл	Ag	Au	Pt	Pd	Ru, Rh, Ir, Os
Содержание, %	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Мировое производство и цены на благородные металлы

Металл	Ag	Au	Pt	Pd	Ru	Rh	Ir	Os
Объем, тыс. т/год	20,3	2,45	0,21	0,21	0,024	0,023	0,004	0,001
Цена, тыс. \$/кг	0,236	14,4	30,3	6,8	2,4	66,1	5,5	12,9

резким запахом, это свойство и дало название данному элементу, происходящее от греческого слова «осме» – запах.

«Иридий», получил свое название, благодаря своей разнообразной окраске. Слово происходит от греческого «*ἶρις*» – радуга.

«Палладий» назвали так в честь планеты Паллады, открытой в 1801 г.

Соединения родия (III) имеют тёмно-красную окраску, поэтому название этого элемента происходит от греческого «*ῥόδον*», что означает – роза. Рутений в чистом виде был выделен из уральской платиновой руды и поэтому назван в честь России. «*Ruthenia*» это в переводе с латинского и означает «Россия».

Благородные металлы – инертны – обладают высокой устойчивостью к различного рода химическим воздействиям [1]. Они встречаются в природе в чистом виде в незначительных количествах (табл. 1) и обладают специфическими свойствами – высокой пластичностью (Au, Ag, Pt, Pd) и тугоплавкостью (Rh, Ru, Os, Ir).

Суммарное мировое производство составляет около 23222 т/год (табл. 2), а стоимость варьируется в диапазоне от 14 (Ag) до 3968 (Rh) тыс. руб. за 1 кг металла [2].

Благородные металлы имеют широкий спектр применения как индивидуально, так и в виде сплавов.

Они не окисляются, имеют высокое сопротивление износа и высокую температуру плавления, поэтому из них изготавливают различные

токопроводящие контакты, устойчивые к коррозии – металлокерамические и магнитные, и сопротивления для различных приборов, а также в качестве защитного покрытия.

Благодаря устойчивости к агрессивным средам, возможно их использование в химическом машиностроении для изготовления реакторов и их деталей, которые используются в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Также из благородных металлов изготавливают медицинские инструменты, иглы для шприцов и компасов, антибактериальные и иммунные препараты, светочувствительные материалы. Конечно, большой объем благородных металлов используется ювелирной промышленностью для изготовления украшений.

Очень значимы эти элементы и для химической промышленности, где их используют в качестве катализаторов восстановления или окисления в различных процессах: производство серной и азотной кислоты, формалина, в процессах гидрирования и дегидрирования. Такими катализаторами можно пользоваться несколько раз, так как они легко подвергаются регенерации. На основе благородных металлов изготавливаются фильтры для очистки выхлопных газов и разрабатываются аналитические методики определения различных органических и неорганических соединений в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, лекарственных средств и др.

Список литературы

1. Перфильева Н.С. *Металлургия благородных металлов.* – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2007. – 134с.
2. *Мировое производство и цены на благород-*

ные металлы в 2005 году. – URL: http://expert.ru/ratings/table_178837/ (дата обращения: 30.03.2017).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСМОЧЕВИН, ОБЛАДАЮЩИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ

М. Мейрамова, А. Амиркулова

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева;
доктор PhD, старший преподаватель Е.К. Тайшибекова

АОО «Назарбаев интеллектуальные школы»

Казахстан, г. Караганда, meiramova_m@krg.nis.edu.kz

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, LSalkeeva@mail.ru

Цель данного исследования заключается в разработке методов синтеза производных гликолурилы (ГУ), обладающих сорбционными свойствами в отношении некоторых тяжелых металлов.

В настоящее время наименее изучены бициклические бисмочевины, которые в своей структуре содержат N-метилольные группы, которые прежде всего привлекательны тем, что благодаря высокой их реакционной способности и практической значимости [1–2], причем необходимо заметить, что тетраметилолгликолурил (ТМГУ) является водорастворимым, но плохо растворим в большинстве органических растворителях.

Нами предложена возможность расширения препаративных возможностей химической трансформации ТМГУ (I) под действием азотистых оснований, в частности, 2-амино-4-фенилтиазолом (II). В ходе исследований установлено, что направление взаимодействия (I) с (II) зависит, прежде всего, от мольных количеств реа-

гента (II). Так, при использовании 2-х кратного избытка (II) за 4 часа преимущественно образуется продукт азаетероциклизации (III) с выходом 64%, тогда как при 4-х кратном избытке (II) в аналогичных условиях нами выделен продукт конденсации (IV) с выходом 58%.

Кроме того, нами показано, что продукт конденсации (I) с (II) – (соединение IV) за 4 часа с хорошим выходом (84%) азациклизуется в соединение (III). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что синтез соединения (III) может пролегать и через промежуточное образование тетраиазольного производного (IV).

Состав и структура полученных азаетероциклов (III) и (IV) доказаны с привлечением данных элементного анализа, ЯМР ¹H-спектров и масс-спектрометрии.

Синтезированные соединения (III) и (IV) были изучены нами на их сорбционную активность по отношению к ряду металлов (Zn, Cd, Pb, Cu). Одним из перспективных путей ре-

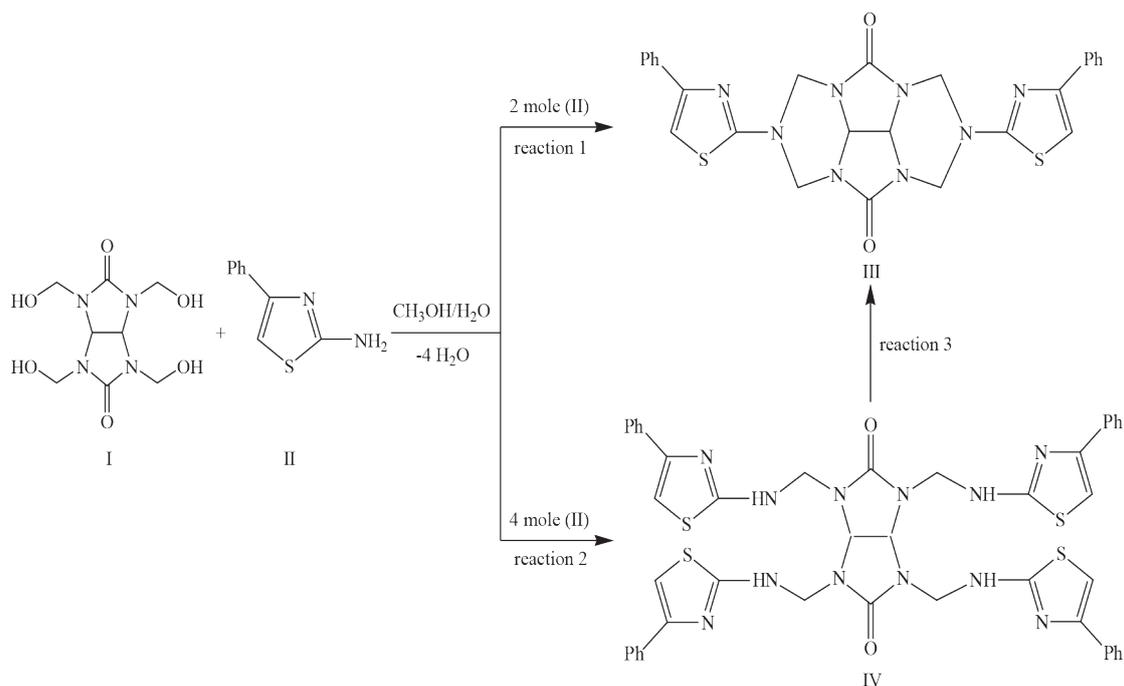


Схема 1.

шения данной задачи является сорбционное концентрирование с помощью комплексообразующих сорбентов, которые характеризуется эффективностью извлечения микроэлементов из растворов, простотой в выполнении и удобством для последующего определения исследуемых элементов различными методами анализа, что позволяет использовать доступное оборудование, снизить общую стоимость анализа. Исследуемые растворы с заданной концентрацией Zn, Cd, Pb и Cu пропускали через сорбенты (III)

и (IV). Время экспозиции составило от 5 минут до 3,5 часов. Было показано, что наиболее высокая степень очистки была достигнута нами с использованием сорбента (III). Для контроля содержания микроэлементов в исследуемых образцах использовали метод инверсионной вольтамперометрии.

Проведенные исследования показали сорбционные свойства соединений (III) и (IV) и эффективность их использования для извлечения тяжелых металлов.

Список литературы

1. Бакибаев А.А., Акмеджанов Р.Р., Яговкин А.Ю., Новожеева Т.П., Филимонов В.Д., Саратников А.С. // *Хим.-фарм. Журнал*, 1993.– Т.27.– №7.– С.29.
2. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Филимонов В.Д. // *ЖОрХ*, 1991.– Т.27.– №7.– С.1512–1519.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ХОЛЕСТЕРИНА

Мураткызы Аруна, Тажикенова Зарина

Научные руководители – д.х.н., профессор Л.К. Салькеева;
доктор PhD, старший преподаватель Е.К. Тайшибекова

АОО Назарбаев интеллектуальная школа
Казахстан, г. Караганды, пр. Шахтеров 62, muratkyzy_@krg.nis.edu.kz, tazhikenova_z2121@krg.nis.edu.kz

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, LSalkeeva@mail.ru

Целенаправленный синтез новых соединений обладающих различными видами биологической активности является одним из направлений современного тонкого органического синтеза. Направленный синтез различных классов соединений может базироваться на аналогии в строении уже известных биологически активных веществ.

Наличие в молекулах органических соединений атомов азота и серы обуславливает их высокую физиологическую активность, зачастую

приводя к снижению токсичности [1]. Известно, что N-замещенные гликолурилы обладают широким спектром биологической активности [2]. С целью расширения возможностей реакций N-ацилирования гликолурила (I), нами впервые исследовано взаимодействие последнего с 1-бромацетилбромидом. Реакция протекает с образованием бромметилацилированного соединения (II), обладающего структурой, которая предполагает широкие перспективы для химической модификации. В частности, высокая под-

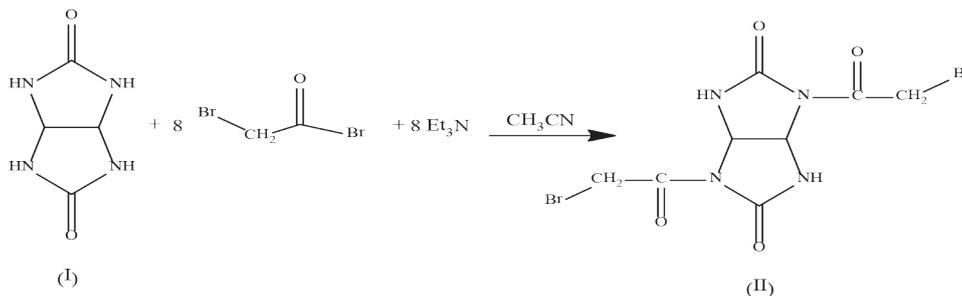


Схема 1.

вижность атома брома дает возможность вовлечения соединения (II) в реакцию нуклеофильного замещения с различными реагентами.

Полученное соединение (II) относится к классу синтетических соединений, которое является представителем полифункциональных органических азгетероциклов. По своей структуре оно является полезным синтоном для дальнейшего препаративного использования, а так же самостоятельно несет в себе практически ценные свойства; оно также может являться компонентом для фармацевтических композиций и найти применение в терапии для предотвращения, лечения и профилактики психических расстройств, а также заболеваний, связанных с нарушением интеллекта.

Известно, что фосфорорганические соединения, являются широко известными веществами привлекательными с позиции их значительной практической значимости. Одним из классических методов создания органических соединений фосфора является реакция Арбузова, которая, несмотря на более чем столетнюю историю ее открытия, до сих пор не потеряла своей актуальности. Анализ литературных данных показал отсутствие сведений о реакциях фосфорилирования как гликолурила (I), так и его производных. В качестве фосфорилирующего агента использовали широко известный полный эфир фосфористой кислоты – триэтилфосфит. По-видимому, реакция протекает ступенчато с образованием продуктов моно- и дифосфорилирования.

Структуры всех синтезированных производных гликолурила доказаны современны-

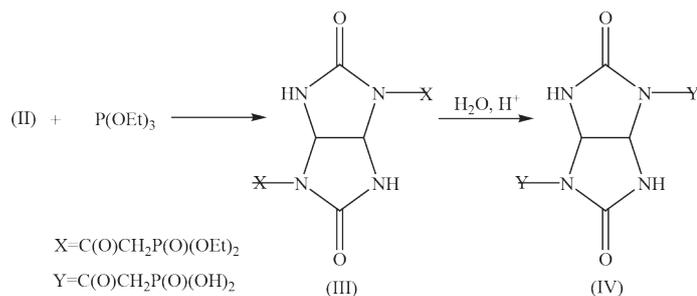


Схема 2.

ми спектральными характеристиками. Синтезированные нами соединения представляют собой интересные в разноплановом отношении вещества. С этой целью была исследована практическая возможность использовать ди-2,6-N-ацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-дифосфовую кислоту (IV) в комплексообразовании различных соединений.

Определение холестерина физико-химическим методом достаточно трудоемкий процесс. Создание электрохимического сенсора упрощает задачу, вследствие того, что сенсор обеспечивает высокую экспрессность. Вольтамперометрическое определение зависит от природы материала электрода, а также зависит от потенциала, при котором происходит реакция с участием определяемого компонента на электроде [3].

Предлагаемый метод определения холестерина с использованием (IV) позволяет понизить потенциал окисления холестерина и получить стабильный сигнал в области, доступной для измерения. Тем самым открывает широкие перспективы применения модификатора в целях определения холестерина в пищевых продуктах и биологических жидкостях человека с целью ранней диагностики ССЗ и контроля их терапии.

Список литературы

1. Оаз С. *Химия органических соединений серы.* – М.: Химия, 1975. – 512с.
2. Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю. и др. // *Изв. РАН. Серия хим.*, 2005. – №3. – С.680–692.
3. Чулкова И.В., Дёрин К.В., Тайшибекова Е.К. и др. // *Межд. студенческий научный вестник*, 2015. – №3. – URL: www.eduherald.ru/140-14219.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВИШНЕВОГО СОКА

С.Е. Патласова

Научный руководитель – ассистент Е.В. Петрова

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

Вишневый сок содержит в себе органические кислоты и сахара, а также необходимые витамины и минералы. Вишневый сок заметно улучшает обменные процессы в организме и оказывает общеукрепляющее воздействие, так как проявляются выраженные антиоксидантные свойства. Но, к сожалению, далеко не все производители добросовестно подходят к процессу производства. Пытаясь сэкономить, заменяют натуральные ингредиенты, искусственными аналогами, что может быть небезопасно для здоровья человека.

Цель работы состоит в определении качества вишневого сока различных изготовителей.

В качестве объектов исследования брали вишневые соки разных производителей, купленные в магазинах города Томска.

Методика эксперимента

1. Определение органолептических свойств.

Органолептический анализ проводился в соответствии с нормативным документом – «Соки фруктовые концентрированные. Технические условия. ГОСТ Р 52185-2003».

2. Массовая доля титруемых кислот ГОСТ Р 51434-99 по яблочной кислоте (потенциометрическое титрование)

В мерный стакан вносят пипеткой 10 мл неразбавленного сока и доводят до метки (50 мл) дистиллированной водой. Пробу в стакане при температуре 20 °С начинают перемешивать магнитной мешалкой и титруют из бюретки раствором гидроксида натрия до значения рН 8,1. Результаты потенциометрического титрования соков вы можете увидеть в таблице 1.

3. Определение значения показателя рН по ГОСТ Р 52186-2003.

Значение показателя рН измеряют с помощью рН-метра. В мерный стакан мерным цилиндром отбирают 30 мл сока и прибором измеряют значение рН, которое не должно превышать 4,2. Результаты опытов приведены в таблице 1.

4. Определения содержания ароматизаторов.

Свежевыжатый сок имеет едва уловимый аромат, в то время как сок из коробки пахнет довольно сильно. Чтобы проверить есть ли в соке ароматизаторы, капают на палец каплю сока, тщательно растирают и смывают обычной водой. Палец остается жирным – ароматизаторы. Результаты опыта представлены в таблице 1.

5. Определение антиоксидантной активности соков.

Антиоксиданты регулируют нормальную деятельность организма человека, предотвращают различные заболевания. Антиоксидантную активность соков определяют инструментальным вольтамперометрическим методом. Результаты представлены в таблице 1.

6. Определение содержания искусственных красителей.

Спектрофотометрическим методом определяют содержатся ли синтетические красители в вишневом соке. И в случае невозможности достоверно установить содержание красителей, прибегают к косвенному методу с содой. Натуральные красящие вещества в присутствии соды разрушаются, и цвет изменяется: красный становится буро- или темносиним. Если в сок добавлены синтетические красители, то окраска

Таблица 1.

	Сок «J7»	Сок «Я»	Сок «Сады Придонья»	Сок «Мой»	Сок «Rich»
Кислотность сока (моль/л)	0,066	0,087	0,0492	0,036	0,076
Значение показателя рН	3,43	3,46	3,56	3,22	3,42
Содержание ароматизаторов	+	+	+++*	+++*	+
Содержание искусственных красителей	–	–	–	–	–
Антиоксидантная активность (нкмоль/л)	1,532	2,187	3,463	2,063	2,129

+++* – повышенное содержание ароматизаторов.

не изменяется. Результаты эксперимента с содой также приведены в таблице 1.

На основе проведенных опытов были сделаны следующие выводы:

- по органолептическим свойствам два сока удостоились оценки «Отлично», два – оценки «Хорошо», и лишь один оценки – «Удовлетворительно»;
- кислотность каждого из исследуемых образцов сока совпадает с установленными

нормами;

- значения показателя pH не превышают допустимой нормы у каждого из исследуемых образцов сока;
- наибольшей антиоксидантной активностью обладает сок «Сады Придонья»;
- наиболее полным спектром свойств, характерных для соковой продукции, обладают соки «Я» и «Rich».

ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИЛАКТИДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

А.Н. Перминова¹, А.С. Побежимова², А.Е. Лукьянов³
 Научный руководитель – аспирант А.Е. Лукьянов³

¹Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
 Гимназия №55 имени Е.Г. Вёрсткиной
 634059, Россия, г. Томск, ул. Ференца Мюнниха 12/1

²Муниципальное бюджетное образовательное учреждение «Сибирский лицей»
 634041, Россия, г. Томск, ул. Усова 56

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.e.lukianov@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры в последнее время стали привлекать к себе особое внимание. Изделия из этих полимеров широко используются в мире от пакетов до медицинских изделий. Из-за многостадийного процесса синтеза и низкой селективности процесса они в настоящее время уступают синтетическим полимерам в цене и объемах производства [1]. Известно, что полимеры являются ксенобиотиками и практически не разлагаются в почве. Данный факт повышает интерес к технологиям производства биоразлагаемых полимеров из растительного сырья. Самым крупнотоннажным биоразлагаемым полимером является полилактид. В дальнейшем ожидается плавный переход на использование полилактида как замену пластику. Утилизация биоразлагаемого полимера дешевле и проще в технологическом плане и может проводиться с помощью деградации его в щелочных растворах [2]. Данный метод утилизации способен имити-

ровать ускоренный процесс деградации в реальных условиях.

В данной работе полилактид с характеристической вязкостью 1 • dl/g подвергался деградации в водных щелочных растворах гидроксида натрия и калия. Промышленный полилактид с молекулярной массой ≈80 kDa. Получали пленку методом полива из раствора хлороформа. Из полученной пленки вырезали образцы размером 2×2 см и массой ≈0,1 г, опускали их в стаканчики с массовой концентрацией 4,5%, 9%, 13,5% NaOH и KOH. Температура раствора составляла 40 °С и 60 °С. Образцы каждые 15 минут извлекались из водных растворов щелочей, взвешивались с целью выявления потери массы и снова помещались в растворы. Данная процедура повторялась до полного разрушения образцов полилактида. В таблице 1 показано время деградации полимера при 40 °С в растворах NaOH и KOH.

Таблица 1. Время деградации полилактида в водных щелочных растворах при 40 °С

Концентрация, %	NaOH			KOH		
	5	10	15	10	5	15
Общее время, мин.	255	255	255	255	255	255

Таблица 2. Время деградации полилактида в водных щелочных растворах при 60 °С

Концентрация, %	NaOH			KOH		
	5	10	15	5	10	15
Общее время, мин.	75	75	90	60	60	60

Исходя из данных, можно заключить, что время деградации полилактида не зависит от концентрации и щелочного раствора. Поэтому, проведя деградацию полилактида при 60 °С, мы заметили разницу во времени деградации полилактида. В таблице 2 показано время деградации полимера при 60 °С в растворах NaOH и KOH.

Исходя из данных в таблице 2, при увеличении температуры на 20 °С наблюдаем увеличение скорости деградации полилактида в 3–4 раза по сравнению с температурой раствора в 40 °С. При температуре 60 °С водный раствор гидроксида калия ускоряет деградацию полимера в

≈ 1,5 раза по сравнению с гидроксидом натрия. Концентрация водных растворов щелочей не влияет на время разрушения образцов.

Проанализировав полученные данные, мы пришли к выводу, что скорость деградации полилактида в растворах щелочей, зависит от температуры процесса, водного раствора щелочи. Поэтому при создании технологии утилизации изделий из полилактида методом деградации в растворе, стоит в первую очередь учитывать температуру процесса, а после выбор щелочного раствора и его концентрацию.

Список литературы

1. Auras R.A. et al. (ed.). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications.* – John Wiley & Sons, 2011. – Vol.10.
2. Cam D., Hyon S., Ikada Y. *Degradation of high molecular weight poly (L-lactide) in alkaline medium // Biomaterials, 1995. – Vol.16. – №11. – С.833–843.*

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА В ШКОЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

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

На уроке химии мы изучали тему «Кислород», узнали, что существует много способов получения кислорода в промышленности и в лаборатории. На лабораторной работе мы получали кислород только одним способом – разложение перманганата калия. Возникла проблема исследования: является ли этот способ получения кислорода самым эффективным и доступным?

Мы решили выяснить, какие еще из существующих способов более доступны и удобны для условий школьной лаборатории.

Объект исследования: кислород.

Предмет исследования: эффективность разных способов получения кислорода в школьной лаборатории.

Цель: выявить самый эффективный лабораторный способ получения кислорода. Под «эффективным» способом будем подразумевать: доступный, дешевый, безопасный.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что самым эффективным является электролиз воды.

Задачи исследования:

- 1) Ознакомиться с разными способами получения кислорода, описанными в школьном учебнике.
- 2) Провести серию опытов по получению кислорода доступными способами.
- 3) Рассчитать примерные затраты на получение одинакового объема кислорода разными способами.

Для экспериментальной оценки эффективности предложенных в учебнике лабораторных способов получения кислорода мы взяли четыре: разложение перманганата калия; разложение воды; разложение пероксида водорода; разложение нитрата натрия.

В результате проведенного исследования оценена эффективность получения кислорода четырьмя доступными способами.

Выдвинутая гипотеза исследования о том, что самым эффективным является электролиз воды, не подтвердилась.

В результате проведенной работы можно сделать следующие выводы:

Таблица 1. Сравнение лабораторных способов получения кислорода

Способы Признак сравнения	Разложение перманганата калия	Электролиз воды	Разложение пероксида водорода	Разложение нитрата натрия
Исходное вещество	Продается только по рецептам! Дорогое. –	Доступно, дешево. +	Доступно, дешево. +	Доступно. Недорого. +
Оборудование и дополнительные реактивы	Спиртовка, спирт. –	Прибор для электролиза, трансформатор. –	Катализатор оксид марганца (IV). +	Спиртовка, спирт. –
Безопасность	Опасен –	Опасен –	Безопасен +	Опасен – Очень длителен –
Стоимость 1 л кислорода	200 руб. –	Незначительна +	10 руб. +	1 руб. + Спирт –
Эффективность	Неэффективен	Средняя эффективность	Эффективен	Низкая эффективность

1) Из изученных способов получения кислорода самым эффективным (дешевым, доступным, безопасным) является разложение пероксида водорода.

2) 1 л кислорода, полученного из пероксида водорода в 20 раз дешевле, чем из перманганата калия.

Актуальность работы заключается в том, что мы выбрали эффективный способ получения кислорода, который редко используют в школе.

Проведенное исследование позволило совершенствовать навыки проведения химического эксперимента и решения расчетных задач, а также углубило и расширило знания по химии.

Список литературы

1. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, *Химия – 8+* CD.– М.: Просвещение, 2013.– С.53–55, 71.
2. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман, *Химия – 9+* CD.– М.: Просвещение, 2013.– С.53–55, 71.

КАЧЕСТВО БЕНЗИНА В ТАШТАГОЛЬСКОМ РАЙОНЕ

Д.С. Попеляев

Научный руководитель – преподаватель химии Н.Г. Матвиенко; ассистент М.В. Киргина

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение СОШ №9 города Таштагол 652992, Россия, Кемеровская область, г. Таштагол, ул. Поспелова 4, tash-school9@mail.ru

Нефть – это богатство России. Нефтяная промышленность Российской Федерации тесно связана со всеми отраслями народного хозяйства, имеет огромное значение для российской экономики, является основным сектором топливно-энергетического комплекса страны. От успешного функционирования этой отрасли зависит эффективное удовлетворение внутреннего и внешнего спроса на нефть и продукты ее переработки, обеспечение валютных и налоговых поступлений в бюджет. Не менее важную роль эта отрасль играет в обеспечении энергетической безопасности и политических интересов России.

Техническим комитетом по стандартизации Российской Федерации разработан Государ-

ственный стандарт – ГОСТ Р 51866-2002 «Бензин неэтилированный», который принят и введен в действие Постановлением Госстандарта РФ №42-СТ от 31.01.2002 г.

Целью работы является проведение мониторинга качества и выявление бензинов, несоответствующих требованиям ГОСТ Р 51866-2002 и Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013 2011. Данная тема является крайне актуальной, ведь любой человек, который имеет автомобиль, хочет знать – каким именно бензином заправлять свой транспорт, почему стоит выбрать именно эту, а не другую фирму и т.д.

Для проведения исследования были закуплены 3 образца бензина Регуляр-92 на трех различных АЗС («Газпромнефть», «Лукойл» и

Таблица 1. Полученные результаты

№	Показатель	Единица измерения	«Газпром»	«Лукойл»	«Баррель»
1	Содержание бензола	% мас.	0,882	0,862	0,864
2	Содержание ароматических углеводородов	% мас.	23,458	22,875	23,07
3	Содержание оксигенатов	% об.	0,000	0,004	0,007
4	Содержание серы	мг/кг	3	11	13
5	Плотность, при 15 °С	кг/см ³	0,7311	0,7332	0,7336
6	Октановое число (исследовательский метод)	пункты	90,5	90,6	90,7

«Баррель») Таштагольского района.

В ходе работы был проведен ряд анализов: хроматографический анализ (хроматограф «Кристалл 2000М» по ГОСТ Р 52714-2007), измерение октанового числа при помощи октанометра (согласно ГОСТ Р 52947) и плотности при помощи Вискозиметра Штабингера (по ГОСТ Р 52947), а также анализ на содержание серы с помощью прибора Спектроскана-S (по ГОСТ Р 52660). Результаты представлены в таблице 1.

Результаты исследования оказались следующими: ни один из образцов бензина марки Регуляр-92 не соответствует требованиям ГОСТ Р 51866-2002, так как у всех трех исследуемых образцов октановое число ниже 92 (90,5; 90,6 и 90,7 соответственно).

Что же касается остальных показателей, все три образца соответствуют ГОСТ Р 51866-2002, но даже несмотря на то, что различия в результатах оказались незначительны, их тоже следует принимать во внимание.

К примеру, бензин АЗС «Газпром» превосходит две остальные фирмы по низкому содер-

жанию серы (3 мг/кг). Благодаря этому бензин данной фирмы относится к пятому экологическому классу, согласно Техническому регламенту Таможенного союза. Остальные же два образца принадлежат к четвертому экологическому классу («Лукойл» – 11 мг/кг, «Баррель» – 13 мг/кг).

Также бензин фирмы «Газпром» превосходит остальные образцы по содержанию оксигенатов (отсутствие), но несмотря на это, другие образцы также соответствуют Техническому регламенту Таможенного союза по данному параметру (не более 0,007 % мас.), но в то же время бензин фирмы «Газпром» уступает по содержанию бензола (0,882 % мас.) и ароматических углеводородов (23,458 % мас.); вместе с тем бензин «Лукойл» лидирует по данным параметрам (0,862 % мас. и 22,875 % мас. соответственно). Такой параметр, как давление насыщенных паров показал, что услугами АЗС «Лукойл» желательно пользоваться в летний период, а услугами «Газпром» и «Баррель» в зимний.

ПЕНОСТЕКОВЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ

А.С. Примаков

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

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

Переработка отходов является одним из актуальных вопросов, решением которых занимаются во всем мире. К сожалению, в России большое количество различных отходов складывается на полигонах и свалках. Все это наносит колоссальный ущерб природе. По данным Счетной палаты, в России под хранением отходов занято 4 млн. гектаров земли. По площади это

примерно равно территории Швейцарии.

Золошлаки относятся к многотоннажным отходам, их количество по некоторым данным находится на уровне 50 млн. тонн в год. В настоящее время отходы тепловых электростанций в РФ практически не используются, процент их утилизации составляет не более десяти процентов, что ниже по сравнению с развитыми стра-

нами на 70–90%, в связи с этим экологические проблемы утилизации данных отходов чрезвычайно актуальны.

Большой интерес представляет использование шлаков в качестве сырья для получения пеностекла, так как этот материал имеет ряд преимуществ перед другими видами теплоизоляции, такие как пожаробезопасность, долговечность, стойкость к воде [1, 2].

Цель данной работы – исследовать возможность получения пеностекла из шлаковых отходов ГРЭС г. Томска. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: изучение свойств золошлаков, разработка состава смеси, получение образцов пеностекла и определение их свойств.

Золошлаки образуются в результате сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях. Отход образуется при совместном удалении гидротранспортом золы и шлака, скапливающегося в нижней части топочного пространства. Он смывается водой и подается по трубам в золошлаковые водоемы, загрязняя тем самым огромные площади земли. Первоначально проведен анализ химического состава отходов. Установлено, что отходы содержат относительно высокое количество оксидов алюминия и железа, но недостаточное по сравнению со стеклом, количество оксидов кремния и натрия, поэтому в исходную смесь дополнительно вводили карбонат натрия и природный кремнезем [3].

Для получения пеностекла готовили ис-

ходную шихту из отхода, карбоната натрия и кремнеземистого материала, которую измельчали и перемешивали в шаровой мельнице. Потом смесь нагревали в печи при температуре 900 °С, в результате чего происходили процессы стеклообразования. Затем полученное стекло измельчали до порошкообразного состояния, добавляли газообразователь, все перемешивали и вспенивали в печи при температуре 850 °С.

Значения свойств образцов показали, что полученное пеностекло имеет в среднем плотность 225 кг/м³, относительно низкую теплопроводность 0,072 Вт/(м×К) и высокую прочность 3,6 МПа.

Таким образом, по результатам проведенной работы сделаны следующие выводы.

1. Показано, что золошлаковые отходы тепловых электростанций можно использовать для получения пеностекла.

2. Разработан состав шихты для получения пеностекла, который включает следующие компоненты: отход – 59,1 мас.%, карбонат натрия 28,3 мас.% и природный кремнезем 12,6%.

3. По физико-механическим свойствам полученное пеностекло имеет повышенную прочность 3,6 МПа в отличие от традиционного пеностекла (1 МПа), получаемого из стеклобоя.

4. При использовании золошлаков в производстве пеностекла необходимо предварительно высушить и измельчить отходы. Данный материал можно использовать с целью теплоизоляции в промышленном и гражданском строительстве.

Список литературы

1. *Технология стекла. Справочные материалы / Под ред. Проф. П.Д. Саркисова // г. Москва, 2012 г. – 648с.*
2. *Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика, 2009. – №10. – С.5–8.*
3. *Казьмина О.В., Кузнецова Н.А., Верещагин В.И., Казьмин В.П. Получение пеностекляных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Известия Томского политехнического университета, 2011. – Т.319. – №3. – С.52–56.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРОТАВЕРИНА В ТАБЛЕТКАХ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Р.Р. Рахимов

Научный руководитель – к.х.н., ассистент Е.В. Петрова

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4

Спазмолитики в современной медицине применяются достаточно часто, самый популярный из них – дротаверин – вещество, полученное сотрудниками венгерской компании «Хиноин» в 1961 году, в последствие получившее название «Но-Шпа[®]». В РФ зарегистрировано более 40 дженериков данного препарата [1].

Целью работы было определение содержания дротаверина в таблетках различных производителей, широко представленных на рынке г. Томска, и проверка их на фармацевтическую эквивалентность.

Задачи:

1. Провести анализ литературы по применению и методам определения дротаверина в лекарственных препаратах;
2. Выбрать наиболее оптимальный метод определения дротаверина в лекарственных средствах;
3. Изучить рынок лекарственных препаратов г. Томска с целью выявления наиболее распространенных лекарств на основе дротаверина;
4. Определить количественное содержание дротаверина в представленных лекарственных средствах.

Анализ литературных источников показал, что наиболее подходящим методом для определения дротаверина является спектрофотометрический метод с использованием общедоступного образца сравнения – вещества, имеющего схожую оптическую плотность с дротаверином. В качестве образца сравнения в работе [2] был выбран дихромат калия, аналитическая длина волны которого лежит в пределах 340,5–359,5 нм, а длина волны дротаверина составляет 353 нм.

В качестве объектов исследования в работе использовали наиболее распространенные лекарства на основе дротаверина:

- 1) Дротаверин (ОАО «Органика», г. Новокузнецк, Россия); 0,7 руб./таб.

- 2) Дротаверин (ОАО «Мосхимфармпрепараты», г. Москва, Россия); 0,76 руб./таб.

- 3) Дротаверин (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск, Россия); 2,25 руб./таб.

- 4) Но-шпа (ЗАО «Хиноин», Венгрия); 7,3 руб./таб.

- 5) Пенталгин (ОАО «Фармстандарт-Лексредства», г. Курск, Россия); 13,5 руб./таб.

- 6) Дротаверин-ТЕВА (Адифарм ЕАД, Болгария); 3,3 руб./таб.

На аналитических весах взвешивали 0,1 г лекарственного средства, содержащего дротаверин, и измельчали в ступке. Затем количественно переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивали. Аликвотную часть раствора 1 мл переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили до метки 0,1 М раствором соляной кислоты. Далее измеряли оптическую плотность полученного раствора при длине волны 353 нм в кювете с толщиной рабочего слоя 10 мм относительно 0,1 М раствора соляной кислоты. Также измеряли оптическую плотность раствора дихромата калия, который выступал в качестве образца внешнего сравнения

Далее по формуле проводили расчет результатов количественного определения дротаверина гидрохлорида.

Получили, что масса найденной субстанции дротаверина лишь немного отличается от заявленного содержания на упаковке. Следовательно, наиболее распространенные дженерики на территории г. Томска являются фармацевтически эквивалентными оригинальному препарату «Но-Шпа[®]», что имеет практическое значение – неважно, какой цены препарат на основе дротаверина, даже самый дешевый из них является настолько же эффективным, как и сам препарат «Но-Шпа[®]».

Список литературы

1. Смехова И.Е. // Но-шпа и ее дженерики: оценка эквивалентности методом *in vitro*. / И.Е. Смехова, Ю.М. Петрова, Н.Н. Турецкова // Фармация, 2010.– №5.– С.18–21.
2. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П., Иноземцев П.О. // Новый вариант спектрофотометрического определения дротаверина // Сибирский медицинский журнал, 2011.– №5.– С.75–77.
3. <http://www.findpatent.ru/patent/251/2514002.html>.

СРАВНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В.И. Ромашова

Научные руководители – ассистент Е.В. Булычева; учитель химии и биологии Е.Н. Лысакова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10, roviiiv2001@gmail.com

Источники натуральных пищевых красителей

Природные, естественные пищевые красители перерабатывают из продуктов растительных с помощью дополнительных физических или химических воздействий.

В качестве источников могут быть использованы листья, ягоды, цветы, корнеплоды, отходы виноделия и консервирования – кожура, косточки, пленки.

Причем свежий или сушеный растительный продукт, сок, пюре или варенье не считаются натуральными красителями, а являются самостоятельными ингредиентами.

Концентрация красящего вещества зависит от местонахождения и климата, способа выращивания и сбора. По сравнению с синтетическими пищевыми красителями в природном сырье содержание пигментов сравнительно небольшое.

Таблица 1. Взаимодействие природных красителей с кислотой и щелочью

	УФ	ВТО		Обесцвечивание	Стирка	
	Незначительное потускнение	Наличие кричневого налета	Незначительное потускнение		Изменение цвета (итоговый оттенок)	Незначительное потускнение
БК	+		+		Зеленый	
БН	+				Серый	
БЩ	+	+				+
ВК	+				Серый	
ВН					Серый	
ВЩ		+				
КК	+				Оранжевый	
КН	+				Оранжевый	
КЩ	+	+				+
СК	+		+		Почти белый	
СН	+				Почти белый	
СЩ	+	+			Почти белый	
УК					Ярко-салатовый	
УН	+		+		Ярко-салатовый	
УЩ	+	+				
КАРМ	+		+			
ТАРТ				+		

БК: Б – базилик, К – кислотная среда; В – вишня, У – укроп, С – свекла, К – куркума; К – кислотная среда; Н – нейтральная среда; Щ – щелочная среда.

Особенности синтетических пищевых красителей

Невозможность универсального и повсеместного использования природных пигментов вынудила производителей активно прибегать к синтетическим пищевым красителям.

Эти соединения органического происхождения, синтезируемые химическим путем, гарантируют яркость цвета, и самое главное – большую устойчивость к влияниям окружающей среды.

Цвет продуктов, полученный с их помощью, абсолютный стойкий к перепадам температур. Но и они не совсем неуязвимы для внешних воздействий.

Заключение

По окончании своей работы я достигнула цели, которую поставила изначально, то есть выявила преимущества искусственных красителей перед природными на практике, а значит и подтвердила гипотезу. По сравнению с природными красителями, синтетические более устойчивы к стирке, т.к. в щелочной среде не изменяют цвет, более устойчивы к ВТО, не появляется на них темный налет, и меньше тускнеют под солнечными лучами.

Считая, что Тартразин и Камуазин изменяет свой цвет намного меньше под действием других факторов, чем природные, можно утверждать, что окрашивание красителями растительного происхождения менее устойчиво к ультрафиолету, стирке и влажной тепловой обработке

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЗУБНЫХ ПАСТ

В.П. Селиванов

Научный руководитель – Л.С. Мочалова

*Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс, lidiaoct@yandex.ru*

Введение

С детства нас приучают соблюдать личную гигиену. Задачу гигиены ротовой полости выполняет зубная паста, поэтому очень важно подобрать для себя именно ту пасту, которая поможет заниматься профилактикой заболеваний ротовой полости или будет выполнять лечебный эффект.

Проблема: В настоящее время в продаже появилось много видов зубной пасты, и встала проблема выбора: а какая зубная паста эффективнее снимает зубной налет, имеет безопасный для здоровья состав?

Актуальность работы заключается в том, что надо уметь ориентироваться в выборе зубных паст, исходя из состава. Объект исследования: зубные пасты.

Предмет исследования: защитные свойства зубных паст от воздействия кислот.

Цель исследовательской работы: исследовать состав зубных паст для самого оптимального выбора.

Задачи работы:

1) изучение вопроса о выборе зубных паст учащимися и учителями школы (анкетирование);

2) экспериментальное исследование состава и качества зубных паст.

Гипотеза: в результате проведенной работы я научусь разбираться в зубных пастах.

Методика исследования

Для изучения защитных свойств зубных паст мы взяли в качестве модели:

1. Яичную скорлупу, которая на 90% состоит из карбоната кальция и сходна с составом дентина.

2. Школьные мелки, так как они состоят из соли карбонат кальция. Зубные пасты купили произвольно: «Biomed calcimax», «Новый жемчуг», «Splat биокальций», «D.I.E.S лечебные травы», «Blend a Med Pro-Expert».

1. Эксперимент с куриными яйцами. Карандашом разделили яйцо пополам по продольной линии, одну половину яйца покрыли слоем зубной пасты, вторая половина яйца стала контролем.

Таким образом подготовили к опыту 5 куриных яиц. Приготовили 7% раствор уксусной кислоты из 70% уксусной эссенции (имитация столового уксуса).

Яйца аккуратно поместили в отдельные стаканы с раствором уксусной кислоты. Проводили наблюдения через 15 минут, 3 часа и через сутки.

Через сутки яйца извлекли из стаканов и провели анализ скорлупы, слегка нажимая на нее стеклянной палочкой.

2. Эксперимент с мелом.

5 кусочков мела обработали разной зубной пастой. Приготовили 0,7% раствор уксусной кислоты (имитация кислой среды). Поместили 5 обработанных зубной пастой мелков и 1 необработанный мелок в отдельные стаканы с 0,7% раствором уксусной кислоты на сутки. Наблюдали за происходящими процессами. Через сутки мелки извлекли из раствора, просушили и испытали на ударопрочность (удар молотком).

3. Анкетирование

Опрос школьников и учителей

Чем руководствуетесь при выборе зубной пасты:

1. Цена (ниже, выше).
2. Состав.
3. Вкус.
4. Упаковка.
5. Тип пасты (паста, гель, порошок).
6. Узнаваемость марки.

3.1. Результаты опроса

Было опрошено 33 участника. Ответы на вопросы анкеты показали, что важен состав паст (60%), цена (55%). 54% реагируют на рекламу. Мало внимания (12%) обращают на упаковку.

Список литературы

1. Борозенец М, Пронькина Е. Исследование защитных свойств зубных паст / Химия для школьников, 2008. – №1. – С.57–60.
2. Етдзаева А.И. Исследовательская работа

4. Результаты эксперимента и выводы:

1. Провели анкетирование по изучению потребительских предпочтений в выборе зубных паст. Выяснили, что опрашиваемые (45–60%) к выбору зубной пасты подходят осознанно, оценивая свойства. 54% отзывчивы на рекламу. 28% опрошенных покупают пасту с низкой ценой, 72% – с высокой ценой.

2. Наибольшую защиту яичной скорлупы в 7% растворе уксусной кислоты в течение суток обеспечили зубные пасты:

- Новый жемчуг «Кальций» – 1 место,
- «D.I.E.S лечебные травы» – 2 место,
- «Biomed calcimax» – 3 место.

Неустойчивыми к действию кислот оказались защитные свойства зубной пасты «Blend Med Pro-Expert».

Самыми неустойчивыми к действию кислот оказались защитные свойства зубной пасты «Splat биокальций»

3. В моделях на школьных мелках было выяснено, что все мелки, обработанные зубной пастой, в растворе 0,7% уксусной кислоты в течение суток сохранили свою твердость и ударопрочность по сравнению с мелом, незащищенным пастой.

Наилучшие результаты защиты мела от действия кислоты показала зубная паста «Новый жемчуг Кальций», «Splat биокальций» и «Biomed calcimax», слабее защита пастой «Blend Med Pro-Expert» и совсем низкая «D.I.E.S лечебные травы».

та «Исследование зубных паст».– <http://nsportal.ru/ap/library/drugoe/2015/12/19/issledovatel'skaya-rabota-issledovanie-zubnyh-past>.

ЖЕЛЕЗО – УДИВИТЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ

С.А. Ситников

Научный руководитель – учитель химии и биологии Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спаская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

История цивилизации неразрывно связана с железом. В древности у некоторых народов этот металл ценился дороже золота. Первое железо, попавшее еще в глубокой древности в руки че-

ловека, было, по-видимому, не земного, а космического происхождения: железо входило в состав метеоритов, упавших на нашу планету. Не случайно на некоторых древних языках железо

именуется «небесным камнем» или «металлом, капнувшим с неба».

Примерно 90% всех используемых человеком металлов – это сплавы на основе железа. Железа выплавляется в мире очень много, примерно в 50 раз больше, чем алюминия, не говоря уже о других металлах. Сплавы на основе железа универсальны, технологичны, доступны, дешевы. Железу еще долго быть фундаментом цивилизации.

Актуальность работы: для меня важен познавательный процесс изучения химии элементов в связи с ориентацией на техническую специальность в ТПУ.

Объект исследования: химический элемент железо.

Предмет исследования: свойства и применение простого вещества и соединений железа.

Цель исследования: изучить свойства и применения простого вещества и соединений железа.

Задачи:

1. Изучить роль железа в развитии цивилизации
2. Изучить роль железа в живых организмах
3. Изучить природные соединения железа
4. Провести экспериментальное исследование свойств железа и его соединений.

Методика исследования

1. Изучение физических свойств железа (О.С. Габриелян. химия 8 кл) – это исследовать вещество по параметрам: агрегатное состояние, цвет, блеск, запах, твердость, пластичность, хрупкость, эластичность, растворимость в воде, температура плавления и температура кипения, плотность, электро- и теплопроводность.

2. Изучить коллекции руд, содержащих железо.

3. Изучение химических свойств железа- простого вещества и соединений железа. (О.С. Габриелян. Химия 9 кл).

3.1. Химические свойства железа- простого

вещества.

1) Взаимодействие железа с хлором (под тягой!).

2) Горение железа в кислороде.

3) Взаимодействие железа с серой.

4) Взаимодействие железа с солями (CuSO_4).

5) Взаимодействие железа с растворами кислот и с концентрированными кислотами.

6) Опыты по коррозии железа, поместив железный гвоздь на месяц в пробирки: с водопроводной водой, в р-ры поваренной соли, ацетата свинца, уксусной кислоты, моющего средства «Пемолукс» и растительное масло. Сравнил реакцию на указанные факторы латунного изделия (железо, покрытое оловом), никелированное изделие.

7) Качественные реакции на распознавание 2-х и 3-х валентного железа.

Выводы:

1. Изучил литературные данные о роли железа в развитии цивилизации и его роли в биологических объектах.

2. Изучил физические характеристики простого вещества железа

3. Экспериментально изучил химические свойства железа по п. 1–5.

4. Провел исследование по коррозии железа и выяснил, что железный гвоздь оказался неустойчивым к коррозии во всех средах, кроме растительного масла (защита). Гвоздь начал разрушаться в растворе соли свинца, растворе уксуса, растворе «Пемолукса». Самое сильное разрушение – в водопроводной воде и растворе поваренной соли. Никелированная скрепка также оказалась неустойчивой к коррозии. Луженое изделие оказалось устойчивым ко всем факторам.

Практические рекомендации по сохранению изделий из железа:

1. При хранении не допускать влаги.

2. Для улучшения сохранности изделий из железа применять защитную смазку, эмалированные краски, покрытие более активными металлами.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РОЛИ ПИГМЕНТОВ

С. Струганова

Научный руководитель – учитель биологии, химии Л.С. Мочалова

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спасская СОШ»

634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс

Введение

Современные промышленные предприятия выпускают краски для художников высокого качества, тем не менее, они иногда предпочитают собственноручно изготавливать необходимые им для работы краски для подбора необходимого цвета и оттенка. И мы так же решили изготовить краски самостоятельно.

Актуальность работы заключается в том, что я захотела сделать краски из пигментов, применяя на практике химические знания.

Объект исследования: неорганические соединения.

Предмет исследования: краски из неорганических соединений.

Цель работы: получить краски из неорганических соединений в условиях химической лаборатории и нарисовать ими картину.

Задачи:

1. Подобрать вещества для изготовления красок.
2. Приготовить растворы для реакций обмена, профильтровать цветные осадки, высушить фильтры и растереть краски.
3. Растереть твердые (нерастворимые) минералы.
4. Приготовить связующую основу и размешать с сухими порошками.
5. Выполнить композицию с помощью полученных красок.

Гипотеза

Поскольку краски состоят из химических соединений, то, имея нужные реагенты, можно получить краски собственного изготовления.

1. Методика.

Методы исследования:

1. Наблюдение и анализ взаимодействия реактивов между собой.

2. Эксперимент по изготовлению красок.

3.1. Получение красок в лаборатории.

Методика изготовления темперной краски.

1. Изготовление красок состоит из нескольких операций:

2. Получение пигмента (по 15 мл раство-

ров) и фильтрование

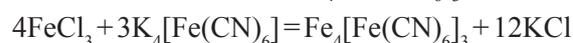
3. Изготовление «связующего вещества».

4. Смешивание связующего вещества с пигментом.

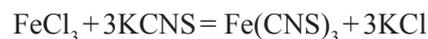
Мы проделали ряд опытов по получению пигментов.

Соединения железа как пигменты.

1. Берлинская лазурь (синяя) – гексацианоферрат (II) железа (III) ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).



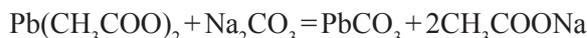
2. Криваво-красный цвет – роданид железа (III) ($\text{Fe}(\text{CNS})_3$).



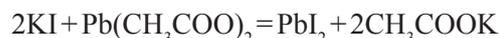
3. Красно-ржавая краска – при растирании порошка оксида железа Fe_2O_3

Соединения свинца как пигменты

1. Свинцовые белила – карбонат свинца (II) (PbCO_3).



2. Желтая кассельская – иодид свинца (II) (PbI_2).



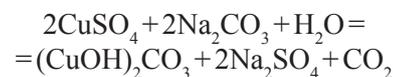
Соединения хрома как пигменты

1. Зелёный хром – оксид хрома (III) (Cr_2O_3).



Соединения меди как пигменты

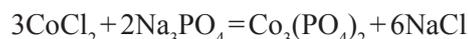
1. Малахитовая зелень – основной карбонат меди (II) ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$).



2. Черный пигмент – растиранием порошка оксида меди – CuO

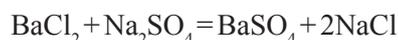
Соединения кобальта как пигмент

1. Фиолетовый кобальт – ортофосфат кобальта (II) ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$).



Соединения бария как пигменты

1. Баритовые белила – сульфат бария (BaSO_4).



Изготовление связующего компонента

«Связующее вещество» мы изготовили следующим образом: отделили желток от белка сырого куриного яйца. Смешали его с оливковым маслом. Добавили 2%-ный раствор уксусной кислоты. Все компоненты смеси находятся в соотношении по объёму 20 : 10 : 5 соответственно.

Перемешали все компоненты будущей краски до сметанообразного состояния. Краску поместили в кюветки. Хранить приготовленную краску нужно в холодильнике.

3.2. Выполнение рисунка.

Я выполнила композицию «Ночной лес» и «Космос». Фон композиции выполнен краской из берлинской лазури, для создания образа ночного неба.

Таким образом, на основании проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

- История красок созвучна с историей развития химии.
- Краски – химические соединения: оксиды и соли металлов.
- Краски можно изготовить в школьной химической лаборатории.

Список литературы

1. Алексинский В.Н. *Занимательные опыты по химии.* – М.: Просвещение, 1996 г.
2. Габриелян О.С. *Химия 9 класс. учебник для общеобразоват учреждений.* – М.: Дрофа, 2009.
3. Сланский Б. *Техника живописи. Живописные материалы.* – М.: Издат-во Академии художеств, 1962.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В ОВОЩАХ

М.В. Сулова

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

Очень часто мы слышим о нитратах, которые находятся в овощах и фруктах, об их вредном влиянии на организм. Этот вопрос актуален, так как мы должны заботиться о своем здоровье.

Возникла проблема исследования: можно ли в условиях школьной лаборатории определить содержание нитратов в овощах?

Объект исследования: овощи. Предмет исследования: содержание нитратов в овощах. Цель исследования: сравнить содержание нитратов в домашних овощах и приобретенных в торговой сети.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что в домашних овощах меньше нитратов, чем в овощах, приобретенных в торговой сети.

Вредное воздействие нитратов на организм заключается в их способности превращаться в нитриты. Нитриты вступают в реакцию с кровью человека, в результате которой образуется вещество под названием метгемоглобин. Это вещество не может переносить кислород, что вызывает кислородное голодание – гипоксию.

Для определения количества нитратов в овощах мы использовали датчик цифровой химической лаборатории PROLog «Нитрат-ион». Ход определения нитратов был следующий:

1) Готовили небольшое количество сока из исследуемых овощей.

2) Помещали щуп датчика «Нитрат-ион» в приготовленный сок и снимали показания в мг/л.

3) По коэффициенту содержания влаги в овощах пересчитывали полученное содержание нитратов в мг/кг, принимая плотность раствора сока за 1 г/мл.

4) Сравнивали полученные данные с табличными данными ПДК.

Определили содержание нитратов в наиболее употребляемых овощах. Для исследования брали несколько образцов овощей, выращенных в разных частных огородах (почва с разными сроками внесения удобрений) и приобретенных в торговой сети.

Сравнили содержание нитратов в картофеле. По результатам эксперимента оказалось, что

внесение птичьего навоза крайне нежелательно перед посадкой картофеля, наблюдается значительное превышение ПДК в картофеле с этого участка. Все остальные образцы содержат нитраты ниже ПДК. Определили содержание нитратов в очищенном и неочищенном картофеле, оказалось, в очищенном картофеле значительно ниже содержание нитратов. В литературе мы нашли сведения, что при замачивании в воде овощей, содержание нитратов значительно уменьшается. Определили содержание нитратов в картофеле до замачивания и после трехчасового вымачивания в воде. Содержание нитратов в картофеле после замачивания уменьшилось примерно в 2 раза.

Определили содержание нитратов в свекле, томатах, капусте, кабачках. Как показали экспериментальные данные, ПДК превышено только в образцах, выращенных на участке с внесением птичьего навоза. В приобретенных в торговой сети овощах нет превышения ПДК по содержанию нитратов.

Среди 30 учащихся 7–11 классов был проведен опрос с целью выяснения мнения обучающихся о нитратах. Оказалось, многие обучающиеся не знают о вреде нитратов, не интересовались, что это за вещества и каков может быть их вред.

В результате проведенного исследования цель была достигнута: удалось сравнить содер-

жание нитратов в овощах, выращенных в частных огородах и приобретенных в торговой сети.

Гипотеза исследования о том, что в домашних овощах содержание нитратов меньше, чем приобретенных в торговой сети, не подтвердилась.

По проведенному исследованию можно сделать следующие выводы:

1. Исследуемые нами образцы овощей по содержанию нитратов в большинстве оказались безопасны.

2. Все проверенные овощи, приобретенные в торговой сети, по содержанию нитратов не превышают ПДК.

3. Содержание нитратов в домашних овощах зависит от почвы, от внесения удобрений. Во всех овощах, выращенных в почве с внесением птичьего навоза, имеется превышение ПДК содержания нитратов.

4. В очищенных овощах содержание нитратов значительно меньше, чем в неочищенных.

5. Содержание нитратов уменьшается при замачивании овощей в воде.

Многие школьники не интересуются, не знают, что такое нитраты и не подозревают о их опасности. Необходимо провести беседы и лекции с учениками 5–7 классов о нитратах.

В дальнейшем планируется исследование содержания нитратов во фруктах.

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ Н-АЛКАНОВ В ВОДЕ И ТОРФЕ

К.А. Тетерина

Научный руководитель – ассистент М.А. Дучко

*Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова 4, teterina2000@inbox.ru*

Одной из главных экологических проблем в современном мире является загрязнение нефтью и нефтепродуктами атмосферы, подземных и поверхностных вод, почв и торфов [1]. Целью работы было оценить влияние нефтяного загрязнения на состав и содержание н-алканов в чистых и нефтезагрязненной воде и торфе.

В качестве объектов исследования были выбраны нефть Малоичского нефтяного месторождения, вода реки Малая Ича, а также торф до и после нефтяного разлива. Состав и содержание н-алканов были исследованы методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (табл. 1).

Суммарное содержание н-алканов в воде значительно ниже по сравнению с торфом. Источники алканов в воде могут быть как природными (остатки отмирающих растений и живых организмов), так и антропогенными. В нефтезагрязненном торфе содержание н-алканов возросло в 4,5 раза по сравнению с чистым. В воде после нефтяного загрязнения содержание н-алканов возросло в 23,7 раз.

В составе н-алканов нефти преобладают гомологи C_{15} – C_{24} , максимум приходится на C_{19} . Молекулярно-массовое распределение н-алканов имеет вид горба.

Таблица 1. Суммарное содержание н-алканов в торфе и воде

	Суммарное содержание н-алканов, мкг/г
Чистый торф	26,0
Нефтезагрязненный торф	116,8
Чистая вода	0,6
Нефтезагрязненная вода	15,1

В чистом торфе преобладают высокомолекулярные н-алканы с C_{23} по C_{31} , максимум приходится на C_{27} , что может свидетельствовать о том, что торф образован древесными и травянистыми растениями [2]. Наблюдается ярко выраженное преобладание нечетных гомологов, что характерно для торфов (рис. 1). В торфе после загрязнения доминируют н-алканы с меньшей длиной цепочки от C_{14} до C_{22} , максимум приходится на C_{17} . После нефтяного загрязнения значительно изменился характер молекулярно-массового распределения н-алканов, исчезло преобладание нечетных гомологов.

В чистой воде максимально содержание гомологов C_{25} и C_{27} . Молекулярно-массовое распределение н-алканов на участке от C_{23} до

**Рис. 1.** Молекулярно-массовое распределение н-алканов в чистом и нефтезагрязненном торфах

C_{31} имеет характер, близкий к торфяному. В нефтезагрязненной воде преобладают н-алканы с меньшей молекулярной массой, максимально содержание гомолога C_{17} .

Таким образом, после нефтяного загрязнения и в торфе и в воде значительно возрастает содержание н-алканов, характер их молекулярно-массового распределения становится близким к нефтяному, что свидетельствует о значительном влиянии нефтяных разливов на экологическое состояние окружающей среды.

Список литературы

1. Гриценко А.И., Аконова Г.С., Максимов В.М. Экология. Нефть и газ.– М.: Наука, 1997.– 597с.
2. Pancost R.D. // *Organic Geochemistry*, 2002.– Vol.33.– P.675–691.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А.Г. Уварова, А.С. Килинчук¹, А.Л. Зиновьев²
 Научный руководитель – аспирант А.Л. Зиновьев

¹Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
 Гимназия №55 имени Е.Г. Вёрсткиной

634059, Россия, г. Томск, ул. Ференца Мюнниха 12/1, gimn55@yandex.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, AlexZin1243@gmail.com

Биоразлагаемые полимеры – класс полимеров, которые разлагаются в естественных условиях, в отличие от классических полимеров, за короткий промежуток времени. Одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров является полилактид. Полилактид – биосовместимый, алифатический полиэфир, мономер которого молочная кислота. Основным важным преимуществом, которое можно назвать доминирующим, является тот факт, что для производ-

ства полилактида требуются натуральные возобновляемые ресурсы. Основные компоненты, которые используют при производстве полилактида, являются молочная кислота, получаемая при брожении сахарного тростника или кукурузы [1].

Получение полилактида это многостадийный процесс, который включает такие стадии, как концентрирование раствора молочной кислоты, поликонденсация молочной кислоты

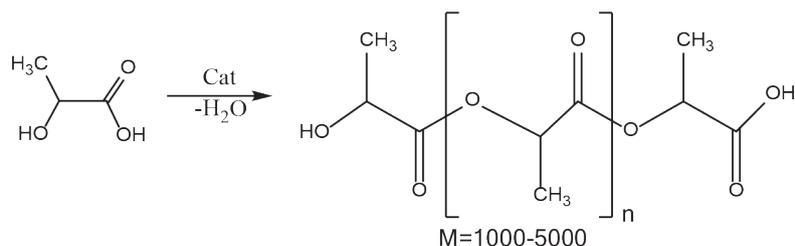


Рис. 1. Химизм процесса получения молочной кислоты [3]

Таблица 1. Данные полученные при получении олигомера с предварительным концентрированием молочной кислоты

№ эксперимента	1	2	3	4
МК, г	237,6	241,2	240,3	215,5
ZnO, г	2,3	2,3	2,1	2,0
H ₂ O, г	57,53	96,14	57,58	51,47
олигомер, г	180,1	145,06	182,76	164,01
Дистиллированная вода, %	24,2	39,9	24,0	23,9
Выход олигомера, %	75,8	60,1	76,0	76,1

(получение олигомера МК), деполимеризация олигомера МК (получение лактида), очистка лактида, сушка лактида, полимеризация лактида [2].

Главным нюансом получения высоко молекулярного полилактида напрямую из молочной кислоты является то, что процесс протекает по пути поликонденсации продукта, который является вода. Вода выступает инактивирующим агентом роста цепи, т.е. восстанавливает активный центр роста цепи [3].

Целью данной работы было сократить время синтеза олигомера молочной кислоты. Для этого было предложено добавлять водонерастворимые катализаторы в раствор молочной кислоты.

В нашей работе использовался 80% р-р молочной кислоты производства компании «PURAC» (Италия). В качестве катализаторов использовался оксид цинка.

Нами были апробированы два способа по-

Таблица 2. Данные полученные при получении олигомера без предварительного концентрирования молочной кислоты

№ эксперимента	5	6	7	8
МК, г	200	200,08	200,42	205
ZnO, г	2,3	2,1	2,1	2,4
H ₂ O, г	47,1	53,78	57,22	60,66
олигомер, г	152,9	146,3	143,2	144,34
Дистиллированная вода, %	23,6	26,9	28,6	29,6
Выход олигомера, %	76,5	73,1	71,4	70,4

лучения олигомера МК с- и без предварительного концентрирования раствора МК.

Эксперимент проводился на роторном испарителе производства компании «Heidolph», модель «Hei-Var Value». Так же создавалось разряжение с помощью вакуумной системы производства компании «VACUUBRAND», модель «PC 3001 VARIO pro». Вакуум составлял 600–50 мБар, а температура процесса составляла 120–160 °С.

В методе с предварительным концентрированием концентрирование проводилось в течение двух часов и затем вводился катализатор. При методе без концентрирования катализатор вводился сразу в раствор.

Вывод: При использовании методики без предварительного концентрирования раствора молочной кислоты время синтез сократилось на два часа.

Список литературы

1. Ларионов В.Г. Саморазлагающиеся полимерные материалы // Полимеры для пищевой промышленности, 1993.– №4.– С.36–39.
2. Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. – Национальный центр научно-технической информации, 2009.
3. Hamad K. Properties and medical application of polylactic acid: F review / K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y.G. Ko // Express Polymer Letters.– Vol.9.– №5.– P.435–455.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

А.И. Фомина, М.Ю. Гринкевич

Научные руководители – аспирант О.И. Липских; учитель М.М. Синтюрина

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Калтайская средняя общеобразовательная школа»

Россия, Томская область, Томский район, с. Калтай, ул. Ленина 74, maksim.grink@outlook.com

Синтетические красители – это искусственные органические соединения, не встречающиеся в природе. Почти все они используются в мировой промышленности уже десятки лет. К сожалению, точные объёмы производимых в мире красителей неизвестны, как и количество красителей, попадающих в природные воды с отходами пищевой, фармацевтической, текстильной и других видов промышленности [1].

Вода, в состав которой входит огромное количество красителей различной концентрации, очень опасна для живых организмов и может нанести непоправимый вред здоровью. Очистка вод от синтетических красителей – актуальная проблема на сегодняшний день. Миру известно множество способов очистки воды, в том числе адсорбция, флотация, экстракция или термические методы [2].

Целью данной работы является исследование возможности применения сорбентов для очистки сточных вод от синтетических красителей на примере кармуазина.

Для исследования было выбрано 3 разных сорбента: активированный уголь, оксид алюминия и цеолиты. Взвешивали по 0,05 г каждого сорбента, приливали к нему 20 мл раствора кармуазина $C=10$ мг/л с разными рН и оставляли на 15 мин. По истечении этого времени раствор отфильтровывали и измеряли оптическую плотность раствора красителя на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis при длине волны максимума поглощения 515 нм. Концентрацию красителя определяли по градуировочному гра-

фику, линейный диапазон которого сохраняется в интервале концентраций от 0,5 до 20 мг/дм³ ($y=0,04565C+0,06457$; $R_2=0,9997$). Из таблицы 1 видно, что активированный уголь в кислой среде проявляет наибольшую сорбционную активность.

Таким образом, для дальнейшей работы использовали активированный уголь. Далее исследовали зависимость полноты сорбции от массы активированного угля. Для этого взвешивали разные навески сорбента, приливали к ним кислый раствор красителя, через 5 мин. определяли оставшуюся концентрацию кармуазина. Из рис. 1А видно, что с увеличением массы сорбента растёт и полнота сорбции, достигая максимального значения при массе активированного угля 0,5 г.

Последним этапом был выбор времени сорбции. Для этого использовали кислый раствор красителя $C=200$ мг/л. Как видно из рис. 2А, уже через минуту наблюдается значительное уменьшение концентрации кармуазина, а через

Таблица 1. Результаты определения концентрации кармуазина (мг/дм³) после сорбции в течение 15 мин. на разных сорбентах

Сорбент \ рН	2,0	7,0	11,0
Акт. уголь	0	5,6	4,7
Al ₂ O ₃	0,8	9,3	8,1
Неизвестный сорбент	6,5	9,9	8,1

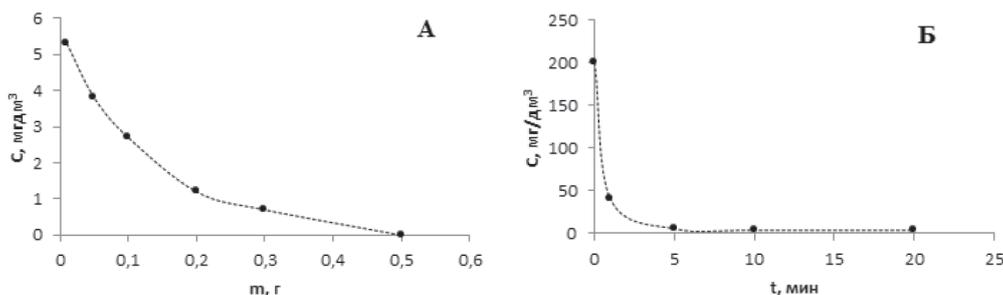


Рис. 1. А – Зависимость степени сорбции от массы активированного угля ($C_{\text{карм.}} = 10$ мг/л, $t = 5$ мин.); Б – Зависимость степени сорбции от времени сорбции (мин.)

5 минут зависимость выходит на предел и существенного изменения концентрации не наблюдается. Поэтому было выбрано время сорбции 5 мин.

Таким образом, на модельном растворе

были выбраны рабочие условия для сорбционного концентрирования красителей на примере кармуазина: сорбент – активированный уголь $m=0,5$ г, время сорбции – 5 мин, кислая среда.

Список литературы

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник.– СПб.: Профессия, 2009.– 352с.
2. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros // *Environment International*, 2004.– Vol.30.– P.953–971.

СРАВНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ И ТРИВИАЛЬНЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПОСУДЫ

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

Все помнят сказку К.И. Чуковского «Федорино горе». Может быть, во времена Чуковского не было хороших моющих средств и поэтому посуду было трудно мыть? Сейчас мы видим в торговой сети огромное количество разных средств для мытья посуды. Возникла проблема исследования: что лучше использовать, современные моющие средства или средства наших прабабушек?

Цель: сравнить моющие средства для посуды разного времени, сделать вывод о целесообразности их применения. Объект: моющие средства для посуды. Предмет: эффективность и безопасность моющих средств. Гипотеза связана с предположением, что современные мою-

щие средства безопасны и эффективны, не стоит пользоваться «народными» рецептами.

Мы провели анкетирование и выяснили, что большинство опрошенных школьников и их родители пользуются современными моющими средствами для посуды: Фери – 30%, Биолан – 15%, Миф – 17%, АОС – 3%, Сарти – 10%, любое недорогое – 25%. И только 5%, в основном люди старшего поколения, моют посуду хозяйственным мылом и содой. На вопрос: остается ли часть моющего средства на посуде после мытья, половина ответили «да», половина «нет». Опрошенные перечислили известные им прабабушкины средства для мытья посуды; зола, песок, сода, горчица, хозяйственное мыло,

Таблица 1.

№ п/п	Раствор или смесь воды с моющим средством	Значение pH раствора Датчик	После полоскания в теч. 1 мин. индик. бумага	После полоскания в теч. 3 мин. индик. бумага	Моющая способность
1	Фери	9,2/9	7,8	7,6	Хорошая
2	Биолан	8,9	8	7,5	Хорошая
3	Миф	9,3	8	8	Хорошая
4	Сода	9	8	8	Хорошая для загрязнений, недостаточная для жирной посуды
5	Мыло хозяйственное	9	8	8	Средняя для загрязнений, плохая для жирной посуды. Необходима горячая вода.
6	Песок	7,7	7,5	7,5	
7	Зола	11	9	8	
8	Горчичный порошок	7,7/7	7,5	7,5	Все хорошо отмывает, мягкая, приятная
9	Водопроводная вода	7,6	7,5	7,5	Жир не отмывает.

нашатырный спирт. Абсолютное большинство считают, что современные средства эффективнее, а безопаснее – народные.

В экспериментальной части работы мы сравнили моющую способность современных и тривиальных средств, а также кислотность растворов моющих средств. Значение pH моющих растворов измеряли датчиком цифровой лаборатории PROLog и индикаторной бумагой. После мытья и полоскания посуды в проточной воде касались индикаторной бумагой и смотрели изменение ее окраски.

Современные моющие средства эффективны для мытья посуды, но они содержат: ПАВ, консерванты, ароматизаторы. Если после мытья хорошо полоскать водой, то их не остается на посуде. Но во многих селах, где нет в домах водопровода, как правило, воду очень экономят,

моющее средство полностью не смывается, остается на посуде, что крайне нежелательно. Опасны для применения людям с аллергией на бытовую химию.

Выдвинутая гипотеза исследования подтвердилась частично.

Выводы:

1. Современные моющие средства для посуды эффективны, но для безопасного их применения необходимо хорошо полоскать посуду проточной водой.

2. Тривиальные моющие средства (сода, мыло, песок, зола) отмывают загрязнения, но непригодны для мытья жирной посуды.

3. Натуральное, безопасное, очень эффективное средство для посуды – горчичный порошок. Кроме того, это дезинфицирующее, доступное и недорогое средство.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА СНЕГА МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

А. Шепета

Научный руководитель – учитель химии Л.С. Мочалова

*Муниципальное автономное образовательное учреждение «Спаская СОШ»
634592, Россия, Томская область, Томский район, п. Синий Утёс*

Еще в древности считали, что снеговая вода – самая чистая. Ее употребляли для мытья, поливки и даже в пищу. На сегодняшний день воздушное загрязнение оказывает влияние на загрязнение снега и далеко не каждые снеговые осадки – с чистой водой.

Актуальность работы: так как снеговая вода будет питать растительность местности, то важно узнать, насколько она чиста или загрязнена.

Объект исследования: снег.

Предмет исследования: состав талой снеговой воды.

Цель работы: изучить свойства талой воды и проверить свойства путем биотестирования.

Задачи:

1. Собрать образцы снега с разных участков.
2. Определить физико-химические характеристики талой воды.
3. Вырастить горох посевной в разных пробах снега.

Методика:

1. Собрали снег с трех участков: с проезжей части дороги, с обочины дороги, с чистого

участка за школой, вдали от дороги.

2. Оставили снег для таяния.

3. Изучили прозрачность воды, измерили pH универсальной индикаторной бумагой; проверили наличие хлоридов с помощью раствора нитрата серебра.

4. Профильтровали воду, наблюдали осадки на фильтрах.

5. Поставили опыты, поместив набухшие семена гороха в пробирки (по 5 пробирок каждой пробы) с пробами воды №1, №2, №3 и контрольной пробой – водопроводную воду.

6. Наблюдали рост и развитие семян гороха в течение месяца

7. Поставили опыт по выращиванию в почве кресс-салата (полив разными пробами талой воды)

Результаты

1. Проба №1 (снег с проезжей части дороги): грязный цвет, талая вода очень грязная. При фильтрации осадок задерживается на фильтре, вода стала прозрачной. pH – воды – 6–7. Проба с нитратом серебра показывает наличие хлоридов.

2. Проба №2 (снег с обочины дороги): грязноватый цвет, талая вода мутная. При фильтрации осадок задерживается на фильтре, но его гораздо меньше, чем в пробе №1, вода стала прозрачной. рН – воды – 6–7. Проба с нитратом серебра показывает наличие хлоридов.

3. Проба №3 (снег с чистого участка за школой): белый цвет, талая вода прозрачная. При фильтрации осадок почти не образуется на фильтре, вода стала прозрачной. рН – воды – 6–7. Проба с нитратом серебра не показывает наличие хлоридов.

4. Опыт с выращиванием гороха в талой воде показал, что морфометрические параметры: высота растения и длина корней – примерно не различаются как в пробах с №1–3, так и в

контрольных образцах с водопроводной водой. Наблюдалось различие в числе развивающихся растений: в пробах №1–3 растения, №2–2 растения, №3–2 растения, в контрольных образцах – 5 растений. Однако нельзя достоверно утверждать, что на развитие растений повлиял состав воды (возможны неполноценные, непроросшие семена). Опыт требует повторения.

5. В опытах с кресс-салатом получили недостоверные результаты по всхожести. Опыт проходит проверку в настоящий момент.

Выводы:

1. Мы выяснили, что снег на проезжей части и обочине дороги загрязнен песком и солью, вдали от дороги снег чистый.

2. Исследование продолжается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ГЛУТАМАТА НАТРИЯ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

С.Ю. Юсубова

Научные руководители – инженер К.В. Дёрина; учитель химии и биологии Е.Н. Лысакова

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение школа №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Макрушина 10, usof09@gmail.com*

Глутамат натрия является маркером белка для организма человека. Соответственно, при потреблении белковой пищи организм поступа-

ет натуральный глутамат, полезный для работы мозга и центральной нервной системы.

В промышленности глутамат синтезируется

Таблица 2. Содержание глутамата натрия в пищевых продуктах

Наименование образца	Содержание глутамата натрия, мг	Наличие глутамата натрия, согласно этикетке	ПДК, мг (0,8% от веса продукта)
Концентрат пищевой суп «Чашка супа», производитель ООО «Юнилевер Русь»	7,490±1,020	присутствует	1,60
Концентрат пищевой суп куриный «Суперсуп», производитель ПАО «Русский продукт»	0,020±0,003	отсутствует	1,20
Приправа «Maggi на второе» для гречки, производитель «ООО Нестле Россия»	0,010±0,001	отсутствует	0,328
Соус для моркови по-корейски «Чим-Чим», производитель ЗАО «Виртекс»	40,456±6,068	присутствует	0,50
Концентрат пищевой «Кисель со вкусом брусники и малины», производитель ООО «Айдиго»	0,011±0,002	отсутствует	0,64
Концентрат пищевой, «Кисель клубничный», производитель АО «Компания Проксима»	0,010 ±0,002	отсутствует	0,88
Концентрат пищевой суп «Дачный», производитель ПАО «Русский продукт»	21,237±3,185	присутствует	0,44

химически. Синтезированный глутамат усиливает вкус и запах продуктов питания, способен скрывать запах несвежести. Пищевая добавка Е621 (глутамат натрия) оказывает излишнее возбуждающее действие на мозговые клетки. Регулярное употребление данной добавки приводит к нарушению работы вкусовых рецепторов, нарушению структуры глазной сетчатки, проблемам с пищеварением, почечной недостаточности, астме и аллергическим реакциям. Кроме того, возрастает риск развития язвенной болезни желудка и гастрита.

Допустимое содержание Е621 в продуктах составляет полтора грамма на два литра или на один килограмм. Максимальное содержание глутамата в продуктах не должно превосходить 0,8 процента от общей массы. Для взрослых разрешенной нормой потребления считается не более полутора граммов пищевой добавки Е621, а для подростков – не более половины грамма на каждый килограмм массы человеческого тела. В сутки рекомендуется употреблять не больше девяти граммов глутамата натрия. Маленьким детям данная добавка противопоказана. Однако

Е621 относится к числу разрешенных добавок. В связи с чем, важной задачей является контроль содержания глутамата натрия в пищевых продуктах в целях контроля качества пищевых продуктов.

Для выявления глутамата натрия в продуктах питания применялось потенциометрическое титрование. В качестве титранта использовалась хлорная кислота. Навеска образца пищевого продукта массой 0,2 г растворялась последовательно в муравьиной ледяной уксусной кислоты. При наличии в образце крупных твердых частиц в пробоподготовку образца вводилась стадия фильтрации с целью отделения твердой фазы, не содержащей объект исследования. Полученные результаты представлены в таблице 1.

В ходе исследования установлено, что в продуктах «Чашка супа», «Чим-чим» и суп харчо «Дачный» концентрация глутамата превышает предельно-допустимую. Таким образом, чрезмерное потребление указанных продуктов может вызывать различные негативные последствия для здоровья.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абайдильдин Т.С.	124	Белинская Н.С.	270, 275, 279, 304, 315, 316
Абдраймова М.Р.	73	Белова И.А.	354, 371
Абильдина А.К.	188	Белозерцева Н.Е.	277
Авраменко В.А.	85	Белопухов Е.А.	278, 333
Авчукир Х.	188	Белянин М.Л.	168
Акимов Д.В.	346	Белянинова Т.В.	28
Аксенова Ю.В.	190	Бердникова А.А.	279
Аксютин П.В.	25	Бердникова Т.И.	267
Акчурин И.О.	181	Бердюгина И.С.	457, 494
Алтенкова А.Н.	399	Битт В.В.	458
Альбаева И.И.	26	Блинова Т.А.	29
Аль Кассаб А.А.	401	Богданов А.А.	192
Амиркулова А.	525	Боженкова Г.С.	493
Ананченко Б.А.	29	Бойцова Е.Л.	360
Андропов М.О.	125	Бочарова К.А.	128
Андросов В.О.	385	Бочков А.Ю.	181
Анисимова О.В.	271	Брагина О.О.	459
Антонкин Н.С.	97	Братишко К.А.	128
Апалькова Е.В.	377	Брикунова О.Я.	243
Апальков Г.А.	377	Брыль В.Д.	280
Арбагозова А.А.	127	Бугаева А.А.	244
Арзманова А.Б.	347	Буйко О.В.	193, 206
Аринова А.Е.	407, 410	Букоткин С.В.	350
Артемьев А.В.	122, 231	Бунаев А.А.	281
Архипова М.В.	332	Буравлёва А.С.	194
Астафурова М.В.	184	Бурлуцкий Н.П.	282
Ауелбекова А.Ж.	, 185	Бурмистров Д.А.	129, 461
Афанасьева Д.А.	273	Бурумбаева Г.Р.	293
Ахметжанов А.М.	98	Бурыхина Е.С.	284
Ахметкаримова Ж.С.	299	Буянкина А.С.	245
Бабенков Д.Е.	186	Бычкова И.А.	130
Баженова Я.Е.	348	Ваняшин Д.А.	405
Байгузин Ф.А.	461	Василенко С.А.	351
Байкенова Г.Г.	308	Васильева Е.В.	285
Байкенов М.И.	308	Васильева К.А.	139
Байкова Н.А.	455	Васин А.Г.	354, 371
Баклашкина К.А.	274	Васючка К.А.	286
Баннов А.Г.	99, 457, 494	Вачадзе Г.Д.	247
Баранова Т.А.	113	Велижанский А.Ю.	359
Батжаргал Х.	242	Великоречина Л.Е.	462
Батоева Ч.А.	306	Веретельников К.В.	333
Батуева К.А.	187	Видеркер А.О.	502
Бахия Т.	27	Виноградова Ю.Г.	248
Бахытжан Е.Г.	188	Виноградов Н.В.	30
Башкирцев Д.Е.	190	Висурханова Я.А.	464
Бедарева Е.К.	275	Вишенкова Д.А.	196, 211, 268
Бездомникова Н.А.	191	Власенко Ю.А.	132
Безматерных А.О.	52	Власова С.Г.	56
Бейсенбаев А.Р.	456	Власов С.С.	128, 176, 249
Белецкая Е.Ю.	113	Волокитин О.Г.	71

Воробьева Т.Н.	32	Долганов И.М. 281, 286, 297, 307, 312, 323, 328, 334
Воропай А.А.	45	Долгова Ю.Н.
Воскрещова Е.А.	33	Доржиева В.А.
Воткина Д.Е.	133	Дорожкин К.В.
Врублевская О.Н.	32	Дорошко Е.В.
Гавриков А.А.	322	Дорофеева Е.А.
Гага А.С.	503	Дорохов Д.О.
Гайнанова Г.Р.	232	Дорошенко А.С.
Гайфуллин Р.Р.	511	Дорошенко И.А.
Галуза М.Г.	32	Дранников А.А.
Ганджа Т.В.	288	Драньков А.Н.
Ганиев Р.И.	504	Дремина Е.Е.
Гарсия Серпас К.Э.	289	Дуба Е.В.
Гартман А.Ю.	352	Дубровка С.П.
Гашевская А.С.	212	Дудкина А.А.
Герасина Т.А.	337, 338	Дурбаева С.К.
Гераскевич А.В.	197	Дучко М.А.
Герман Д.	493	Дьяконова Е.В.
Герман Д.Ю.	465	Дьяченко А.Н.
Германов С.Б.	262	Дюкова И.И.
Гесс Т.А.	402	Дюсекенов А.М.
Гилев А.Н.	67	Егошина А.В.
Гильфанова Г.Р.	44	Екимов П.Д.
Гимаев Б.Д.	403	Елкина А.В.
Глик П.А.	291, 292	Елсуфьев Е.В.
Головина К.В.	35, 37	Елшин В.О.
Головина Л.А.	505	Ермакова Е.А.
Головченко К.К.	111	Ермилова А.И.
Голубева А.А.	507	Ермолаев Я.Е.
Гончарова Н.С.	518	Ершова А.А.
Горбунова А.А.	293	Ескалиева Г.К.
Горенинский С.И.	252, 260	Ефимова А.С.
Городжа С.Н.	486	Ефимова Е.В.
Гофманова Я.С.	198	Ефремова Е.В.
Грачев Е.К.	353	Жабин А.Ю.
Григорьева М.М.	301	Жаппасова Б.М.
Григорьева О.В.	199	Жатухаев В.Г.
Григорьев А.С.	83	Желнорович В.А.
Гринкевич М.Ю.	544	Жидкова Е.А.
Гудовщикова Н.И.	251	Загарская С.В.
Гуков М.И.	36, 106	Закроев С.О.
Гуляев Р.О.	252, 260	Зарубина О.Н.
Гусар А.О.	253	Захарова Ю.А.
Гусарова Н.К.	122	Захлюпа Л.Е.
Дайнатович Ф.Э.	508	Зеленцова В.А.
Далжанова Г.А.	147	Земченко И.В.
Данилова Е.А.	347	Зинин Е.В.
Даянова Р.Р.	466	Зиновьев А.Л.
Дегтярев Д.Н.	467	Золотухина К.В.
Дёрина К.В.	200	Зыкова Ю.А.
Деркачева И.В.	354, 371	Зырянова И.В.
Джаббарова М.Ф.	356	Зырянов М.С.
Джалилова С.Н.	295	Ибишев К.С.
Дидух С.Л.	187, 416	Иванова Н.К.
Дмитриева Е.А.	70	Иванова П.Г.
Доброва А.А.	296	Иванов Н.Н.
Довбня Р.С.	134, 174	Ивашина М.А.
Долганова И.О.	286, 312, 322, 323, 334, 340, 344	Ивашкина Е.Н.

Иевлев М.Ю.	136	Кононенко В.С.	365, 393
Измайлов Р.Р.	48, 49	Корнев А.А.	58
Илекис В.М.	353	Корнев П.В.	366
Илела А.Э.	81	Королюк А.А.	139
Ильчибаева А.К.	296	Корчевин Е.Н.	144
Ильчубаева Р.М.	305	Корчунов И.В.	98
Ирдинкин С.А.	129	Костень М.С.	310
Исаева А.Ж.	410	Костин К.В.	145, 148
Ишутина М.С.	264	Костюкова Д.В.	515
Кадиров П.О.	138	Кошелева Е.В.	29
Кадлубович М.Б.	508	Крайденко Р.И.	359
Казакова Е.В.	139	Крамаренко А.С.	60
Казанцев А.В.	510	Кривошеина В.В.	61
Казанцева Е.С.	140	Криницын Н.С.	380
Казанцева Я.И.	278	Крошечкин А.Д.	408
Каймонов М.Р.	50	Крутей А.А.	312
Калашникова Е.В.	128	Кудако А.А.	62
Калиева С.С.	153	Кудрявцева В.Л.	265
Калугина Е.В.	471	Кузнецов А.А.	516
Капитанова Е.И.	205	Кузнецова Е.Д.	354, 371
Капрелев В.Е.	489	Кузнецова Е.Е.	63
Капустин Ф.Л.	419	Кузьменко М.А.	517
Карамендинова А.М.	259	Кукарин А.С.	65
Караникола К.М.	205	Куксёнок В.Ю.	164
Карипова Г.Ж.	407, 410	Кукушкин А.А.	146
Карнаухов Т.М.	51	Кулагина Д.А.	177
Карпова А.М.	306	Куличик Д.М.	66
Карташова Н.А.	511	Курдюмова С.Е.	70
Карташов Е.Ю.	383	Курзаева М.С.	313
Карташов И.А.	488	Куртуков В.В.	176, 249
Карташов Р.О.	476	Курцевич А.Е.	481
Касанова А.Ж.	161, 170	Кухленкова Н.О.	482
Касьянова О.А.	307	Кучукова Я.В.	367
Кашапова Ф.И.	233	Кушнарв Д.И.	67
Кашкевич А.И.	206	Ланг А.А.	210
Килибаева С.К.	399	Лебедева Е.Ю.	55
Килин А.В.	52	Леонова Л.А.	100, 360, 368
Килин Н.Л.	408	Леонов К.А.	211
Килинчук А.С.	542	Лилявина А.А.	212
Кимбаев К.	408	Липеев А.В.	518
Ким С.В.	54, 308	Липских О.И.	214
Киргина М.В.	310, 327	Лисина В.В.	252, 260
Кириенко В.А.	253	Лисовская Л.А.	314
Кириллова М.Д.	309	Литовкин С.В.	370
Киселёв Е.В.	512	Логина Т.В.	68
Климова Т.А.	478	Лоскутова Л.Н.	293
Ключенко М.А.	141	Лоскутова Ю.В.	318
Кобякова А.А.	55	Лоскутов В.В.	318
Кобякова А.В.	208	Лукьянов А.Е.	483, 514, 529
Ковальский А.В.	209	Луценко А.С.	315
Коврижина А.Р.	142	Лыжина И.А.	484
Ковязина И.С.	56	Лысакова Е.В.	520
Кокорина П.И.	514	Лябогор И.Д.	508
Колесников А.Е.	479	Майлин М.В.	277, 316
Колпакова Н.А.	183	Макаров Н.А.	76
Конаков А.О.	57	Макулова В.С.	354, 371
Кондауров Р.Г.	480	Малмакова А.Е.	147
Кондрашин М.Э.	382	Мальхин В.В.	127

Мальшева В.А.	373	Никифорова А.Н.	261
Мальшева К.А.	354, 371	Николаева А.А.	216
Мальшев М.С.	372	Николаев А.В.	380
Мальцева А.И.	69	Никонова Н.П.	466
Малютин Л.Н.	363, 375	Нуриева А.М.	509
Манушина А.С.	44, 70	Нурпейис Е.Е.	153
Маркушенко О.П.	402	Обмуч К.В.	370
Мартемьянова И.В.	247, 409, 422	Одод А.В.	481
Мартемьянов Д.В.	247	Олжабаева А.С.	124
Мартиросян А.М.	145, 148	Ордабаева А.Т.	299
Мартышко Е.А.	149	Орлов В.В.	376
Марченко Р.Д.	151	Остапенко М.С.	218, 219, 299, 410
Маслов Е.А.	71	Островская Т.Е.	82
Масловская И.Е.	521	Оськина Ю.А.	220
Мастрюков М.В.	366	Павлов В.Е.	488
Матаев М.М.	73, 74	Павлюк У.В.	368
Матвеева Ю.С.	522	Палашич А.А.	83
Мацымоха А.Г.	500	Панов С.А.	288
Медведева В.С.	523	Паньшина С.Ю.	124, 154
Медведев Р.О.	376	Паппел К.Х.	322
Медовиков Д.В.	202	Папынов Е.К.	85
Мезенцева О.Л.	238	Парамонова А.М.	40
Мейрамова М.	525	Парфёнова В.В.	193
Мельник Е.В.	486	Патласова С.Е.	528
Мельник Н.С.	318	Пашков Д.А.	102
Меньшиков И.А.	215	Пашковская Э.А.	221
Меркулов И.А.	377	Пащук Е.И.	514
Метелица С.И.	187	Пентин М.А.	29
Меховникова А.С.	319, 339	Переверзева Н.И.	222
Мещерских Д.А.	120	Передерин Ю.В.	359
Мигачева Д.С.	295	Перминова А.Н.	529
Миловидова А.Г.	136	Перунова С.В.	262
Минусенко М.С.	408	Пестов А.В.	199, 205, 208
Миронова И.А.	130, 152	Петлин И.В.	363
Михалишин И.О.	234	Петрова Ю.С.	199, 205, 208
Мишукова О.И.	363	Петров В.А.	258
Мокшин П.В.	75	Петрунина А.А.	530
Молоков П.Б.	353	Петунин П.В.	149
Моргунова К.А.	358	Пивоваров И.А.	381
Моторнова М.С.	76	Пилипенко М.В.	66
Мочалова С.М.	378	Пименова А.С.	489
Мукашев А.Б.	410	Писарев М.О.	323
Мулдахметов Ж.Х.	299	Письменская А.С.	86
Мураткызы Аруна	526	Письменский П.И.	86
Мүслимова А.В.	353	Платонова Д.С.	411
Мымрина А.К.	77	Плотников Е.В.	210, 247, 409, 422
Мягмарсурэн Г.	320	Побежимова А.С.	529
Нагорная М.О.	135, 175	Погорелова С.О.	87
Назарова Г.Ю.	293, 329, 342, 481	Подойников И.Р.	382
Насырбаев А.Р.	78	Подрезова Е.В.	156, 157
Нгуен Ван Тхань	487, 491, 492	Подрезов В.В.	156, 157
Нерушкина Е.С.	79	Подшивалина Д.А.	83
Неудачина Л.К.	199, 205, 208	Покоев Е.Р.	324
Нечаев Г.В.	56	Половинкина Ю.Н.	116
Нечкасов И.С.	81	Полонский М.С.	406
Никитина А.А.	180	Полянская А.В.	383, 385
Никитина Н.Ю.	321	Пономорева М.Н.	223
Никитин Д.С.	78, 87	Попеляев Д.С.	531

Попова В.А.	223	Сологубова О.А.	346
Попова Д.Ю.	402	Солоненко А.П.	94
Попова Е.А.	384	Солопова А.А.	328
Попова Ю.Р.	491	Сорокин И.А.	228
Попов М.В.	99, 332	Сотниченко Д.С.	96
Посвященная А.К.	413	Сохорева В.В.	500
Похарукова Ю.Е.	470	Станкевич К.С.	162, 252, 260, 265
Примаков А.С.	532	Стебенева В.И.	329, 342
Прокопьева Т.А.	492	Степанов А.А.	416
Прокудина Н.М.	493	Степанова А.А.	168
Прокудин И.А.	472	Степанова Е.В.	135, 160
Пронина А.Е.	494	Степанова К.О.	417
Пронин В.А.	383, 385	Струганова С.	539
Пылев В.А.	488	Судакова Т.В.	414, 421
Рабцевич Е.С.	186	Сумарокова Л.С.	419
Ракина А.А.	263	Супруненко В.Д.	389
Раков А.В.	129	Супруненко М.В.	390
Рахимов Р.Р.	534	Сурменова М.А.	486
Романенко Е.В.	159	Суслов М.В.	540
Романенко С.В.	125	Сухачева К.Э.	331
Романова Д.А.	160	Сухорослова Е.В.	420
Ромашова В.И.	535	Сухорукова Е.Г.	169, 179
Роот Е.В.	146	Сучков В.В.	414, 421
Рявкина М.К.	326	Сыромотина Е.С.	409, 422
Рязанова Т.К.	414, 421	Тажикенова Зарина	526
Сабиев А.Н.	280	Тайшибекова Е.К.	154
Саввина Н.А.	405	Та Куанг Кыонг	496
Сайкина О.Ю.	351	Татаурщиков А.	313
Салтыкова И.В.	258	Татева А.Б.	407
Самойлов В.Н.	88	Тетерина К.А.	541
Самочернова А.П.	264	Тимофеев Д.В.	67
Санжиев А.Н.	161	Тихонова М.В.	229
Сапронов А.О.	70	Тихонова Н.В.	509
Сарсенбаева З.Б.	74	Токарь Е.А.	469
Сатпаева Ж.Б.	407, 410	Томилова Е.В.	154
Сбитнев И.Н.	489	Тонкодубов С.Е.	332
Сваровская Д.М.	162	Торопков Н.Е.	97
Свиридова Е.В.	327	Торопов А.С.	423
Сейтенова Г.Ж.	305	Торшин А.О.	98
Селиванов В.П.	536	Тоцевикова М.С.	99
Семке А.В.	90, 91	Травень В.Ф.	181
Семке А.П.	92	Трегубенко В.Ю.	278, 333
Сербина К.А.	224	Трофимов Б.А.	122
Сергеев А.К.	414	Тупикова Д.С.	421
Сергеева Н.А.	93	Турсинова Ж.И.	74
Сидельникова С.П.	164	Тусупова М.Д.	209
Сизова Е.Н.	323	Тычкина М.И.	100
Ситников С.А.	537	Тютюнькова Д.О.	102
Скирдин К.В.	226, 415	Убугунов М.А.	391
Скоморощенко В.И.	227	Уварова А.Г.	542
Слезко И.П.	128	Урбанов А.В.	44
Смирнова Н.А.	456, 475	Усольцева Н.В.	103
Смирнов С.И.	377	Уфимцев В.М.	419
Смороков А.А.	387	Ушакова О.Б.	458, 471
Соболева Е.А.	464	Ушаков А.С.	334
Соболев В.И.	166, 173, 388, 392	Фахрисламова Р.С.	125
Соболь Н.А.	165	Федан Д.А.	224
Соловьева К.А.	166, 173, 388, 392	Федорова В.А.	170

Фёдорова Д.Д.	171	Шепета А.	546
Феоктистов А.В.	104	Шестакова Ю.П.	395, 396
Фефелова А.Г.	133	Шеховцов В.В.	71
Фефелова К.О.	336	Ширей-Седлецкая В.В.	118
Филина М.П.	129, 461	Ширей-Седлецкий Р.В.	118
Филиппова М.Ю.	497	Шичалин О.О.	85
Фисенко Д.В.	497, 498	Школкин Р.В.	119
Фомина А.И.	544	Шкуратова Н.В.	268
Францина Е.В.	270, 275, 279, 304, 315, 316	Шнайдер Н.И.	202
Хажирахметова Р.Ф.	26	Шорманов В.К.	264
Хайруллина Л.Р.	231, 232, 233, 234, 236	Штирц Л.Ю.	120
Хакимжанов С.А.	480	Штрыкова В.В.	164
Хамизов Р.Х.	27	Штында А.О.	364
Харитонов Д.В.	76	Шувалова А.А.	145, 148
Харламова Д.В.	364	Щербакова Н.А.	169, 179
Хаскова Е.С.	115	Щетинина М.Е.	343
Хаялиева Л.Р.	499	Щукина Е.П.	240
Хлебников А.И.	124	Эдокова А.Ю.	395, 396
Хомяков И.С.	337, 338	Юдаев С.А.	344
Хосоенова Р.Ф.	297	Юлусов С.Б.	397
Христофоров И.В.	236	Юсин С.И.	99
Христунова Е.П.	237	Юсубова С.Ю.	547
Царёва Е.А.	166, 173, 388, 392	Яблокова Ю.А.	353
Церих Ю.В.	48, 49	Якимова В.А.	497
Циммерман А.И.	36, 106	Яминева Э.З.	180
Цыбикова С.Б.	238	Яновский В.А.	125
Чегринцев С.Н.	393	Яхияева Ж.Е.	399
Чередниченко О.А.	319, 339	Яхутина А.И.	181
Черепанова А.	107	Altynov A.A.	428
Черепанова Д.Н.	108	Amatova B.K.	429
Чернова А.П.	242, 261, 264	Belinskaya N.S.	438
Чернова Т.В.	394	Berdnikova A.A.	430
Чернышева Е.А.	424	Bilalova S.O.	434
Чернышева Н.А.	545	Bogdanov I.A.	428
Чернышов А.А.	110	Bragina O.O.	431
Чиканова Е.С.	111, 244, 248	Bryl V.	432
Чинзориг С.	500	Dolganova I.O.	433
Чиркина Н.А.	297	Dolganov I.M.	433
Чистяков Е.А.	426	Frantsina E.V.	438
Чубенко А.К.	113	Gess T.A.	446
Чудинов А.А.	134, 159, 174	Imangazy A.M.	434
Чузлов В.А.	291, 305	Iskrizhitsky A.A.	446
Чуйкина Д.И.	326	Ivashkina E.N.	433
Чумерин Д.С.	139	Kartashov I.A.	445
Чуркин Р.А.	125	Kirgina M.V.	428, 429
Чухлеб Д.М.	337	Kotomkin R.A.	443
Шалабаева М.А.	114	Kurtukov V.V.	436
Шамова А.А.	174	Lugovskaya Y.B.	437
Шандыбина А.В.	340	Lutsenko A.S.	438
Шаненкова Ю.Л.	106, 116	Makarov N.A.	441
Шаненков И.И.	36, 115	Miklikova L.	237
Шаршеева А.Э.	175	Mironova I.A.	439
Шафран Т.А.	329, 342	Nazarova G.Y.	442
Швалев Ю.Б.	52	Nazarov E.E.	441
Швыркова А.С.	176, 249	Pavlov V.E.	445
Шевченко А.В.	177	Poharukova Y.E.	437
Шевченко Г.А.	401	Polonskiy M.S.	443
Шелег Е.С.	267	Protsenko Ch.S.	442

Pylev V.A.	445	Shmidt A.E.	452
Rodimov O.I.	441	Shvyrkova A.S.	436
Rotar O.V.	446	Starovoyt M.V.	451
Rotar V.G.	446	Stebeneva V.I.	442
Sabitova Z.K.	448	Vartanyan M.A.	441
Sabiyev A.	432	Vinidiktova M.V.	453
Samakbaeva M.A.	449	Vlasov S.S.	436
Samatov T.K.	450	Vorobiev D.S.	446
Savrasova E.A.	451	Zhelnorovich V.A.	443
Shafran T.A.	442	Zhexen G.S.	434

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

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

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 25.05.2017. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 64,67. Уч.-изд. л. 58,49.
Заказ 143-17. Тираж 50 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

ХХТ-2017

ISBN 978-5-4387-0764-6



9 785438 707646

29 мая – 1 июня 2017 года, г. Томск
