

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



ISSN 1684-8519

# ИЗВЕСТИЯ

## ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 322, № 3, 2013

**Химия**

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ

г. Томск

# ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

## Редакционный совет:

Чубик П.С. (председатель), д.т.н., ректор ТПУ (г. Томск)  
Пестряков А.Н. (заместитель председателя),  
д.х.н., проректор ТПУ по НИИ (г. Томск)  
Алексеев С.В., д.ф.-м.н.,  
член-корреспондент РАН (г. Новосибирск)  
Болдырев В.В., д.х.н., академик РАН (г. Новосибирск)  
Боровиков Ю.С., к.т.н. (г. Томск)  
Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)  
Дамам Ж., PhD (Франция)  
Дмитриев А.Ю., к.т.н. (г. Томск)  
Долматов О.Ю., к.т.н. (г. Томск)  
Ершов Ю.Л., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)  
Замятин А.В., к.т.н. (г. Томск)  
Клименов В.А., д.т.н. (г. Томск)  
Конторович А.Э., д.г.-м.н., академик РАН (г. Новосибирск)  
Крёнинг М., PhD (Германия)  
Летников Ф.А., д.г.-м.н., академик РАН (г. Иркутск)  
Месяц Г.А., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)  
Михайленко Б.Г., д.ф.-м.н.,  
академик РАН (г. Новосибирск)  
Накоряков В.Е., д.т.н., академик РАН (г. Новосибирск)  
Панин В.Е., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Томск)  
Сигов А.С., д.ф.-м.н., академик РАН (г. Москва)  
Сигфуссон Т.И., PhD (Исландия)  
Турнаев В.И., д.и.н. (г. Томск)  
Филлипов Г.А., д.т.н., академик РАН (г. Москва)  
Чайковский Д.В., к.ф.н. (г. Томск)  
Шень Джаоли, PhD (Китай)  
Яковлев А.Н., к.ф.-м.н. (г. Томск)

## Редакционная коллегия:

Пестряков А.Н. (председатель, главный редактор), д.х.н.  
Коробейников А.Ф. (зам. председателя), д.г.-м.н.  
Глазырин А.С. (главный редактор Издательства ТПУ), к.т.н.  
Могильницкий С.Б. (учёный секретарь), к.ф.-м.н.  
Барышева Г.А., д.э.н.  
Григорьев В.П., д.ф.-м.н.  
Заворин А.С., д.т.н.  
Иванчина Э.Д., д.т.н.  
Ильин А.П., д.ф.-м.н.  
Корниенко А.А., д.ф.н.  
Лавринович В.А., д.т.н.  
Погребной В.К., д.т.н.  
Савичев О.Г., д.г.н.  
Тузовский А.Ф., д.т.н.  
Шаманин И.В., д.ф.-м.н.

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

Издается с 1903 г.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

# BULLETIN OF THE TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

## Editorial Board:

Chubik P.S. (Chairman), D.E., rector of TPU (Tomsk)  
Pestryakov A.N. (Deputy Chairman) D. Chem.,  
pro-rector of TPU for Research and Innovation (Tomsk)  
Aleksenko S.V., D. Phys. and Math. Sc.,  
corresponding member of RAS (Novosibirsk)  
Boldyrev V.V., D. Chem., member of RAS (Novosibirsk)  
Borovikov Yu.S., Candidate of Science (Tomsk)  
Gulyaev Yu.V., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)  
Damamm G., PhD (France)  
Dmitriev A.Yu., Candidate of Science (Tomsk)  
Dolmatov O.Yu., Candidate of Science (Tomsk)  
Ershov Yu.L., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Novosibirsk)  
Zamyatin A.V., Candidate of Science (Tomsk)  
Klimenov V.A., D.E. (Tomsk)  
Kontorovich A.E., D. Geol. and Mineral. Sc., member of RAS (Novosibirsk)  
Kröning M., PhD (Germany)  
Letnikov F.A., D. Geol. and Mineral. Sc., member of RAS (Irkutsk)  
Mesyats G.A., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)  
Mikhailenko B.G., D. Phys. and Math. Sc.,  
member of RAS (Novosibirsk)  
Nakoryakov V.E., D. E., member of RAS (Novosibirsk)  
Panin V.E., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Tomsk)  
Sigov A.S., D. Phys. and Math. Sc., member of RAS (Moscow)  
Sigfusson T.I., PhD (Iceland)  
Turnaev V.I., PhD (Tomsk)  
Fillipov G.A., D.E., member of RAS (Moscow)  
Chaikovsky D.N., Candidate of Science (Tomsk)  
Shen Zhaoli, PhD (China)  
Yakovlev A.N., Candidate of Science (Tomsk)

## Editorial:

Pestryakov A.N. (Chairman, Editor in Chief), D. Chem.  
Korobeinikov A.F. (Deputy Editor in Chief), D. Geol. and Mineral. Sc.  
Glazyrin A.S. (Editor in Chief), Candidate of Science  
Mogilnitsky S.B. (Science Secretary), Candidate of Phys. and Math. Sc.  
Barysheva G.A., Ec. D.  
Grigoriev V.P., D. Phys. and Math. Sc.  
Zavorin A.S., D.E.  
Ivanchina E.D., D.E.  
Ilyin A.P., D. Phys. and Math. Sc.  
Kornienko A.A., Ph. D.  
Lavrinovich V.A., D.E.  
Pogrebnoy V.K., D.E.  
Savichev O.G., D. Geog. Sc.  
Tuzovsky A.F., D.E.  
Shamanin I.V., D. Phys. and Math. Sc.

Подписной индекс по каталогу  
Агентства «Роспечать» – 18054

Журнал рассылается в адреса 50-и библиотек РФ,  
США, ФРГ, Великобритании, Франции  
и 9-и стран ближнего зарубежья

Полнотекстовый доступ к электронной версии  
журнала возможен на сайтах ТПУ: [portal.tpu.ru/izvestiya/](http://portal.tpu.ru/izvestiya/);  
ООО «Научная электронная библиотека»:  
[www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru), [www.e-library.ru](http://www.e-library.ru),  
а также поисковой системы [scholar.google.com](http://scholar.google.com)

Импакт-фактор РИНЦ 2011 г. 0,210

© Tomsk Polytechnic University, 2013

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

- Коррозионная устойчивость модифицированного кремнием никелида титана в плазме крови**  
Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Кудряшов А.Н., Мейснер С.Н., Абрамова П.В., Галанов А.И., Коршунов А.В.
- Применение бадинского цеолита для удаления фосфатов из сточных вод**  
Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф.
- Выщелачивание хлорида натрия из флотоконцентрата KCl при ультразвуковой обработке**  
Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К.
- Закрепление гуминовых кислот на поверхности силикагеля через слой полиметилenguанидина**  
Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А.
- Исследование поверхности графитовых электродов с осадками индия и платины**  
Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я., Ильенко С.С.
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов**  
Аврамчик А.Н., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Болгару К.А.
- Механическая активация карбоната лития**  
Исупов В.П., Еремина Н.В., Булина Н.В.
- Мониторинг установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы**  
Каракулов А.Г., Шарова Е.С., Иванчина Э.Д., Сваровский А.Я., Кульбов Д.А.
- Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе**  
Фалеев С.А., Занин И.К., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Продан В.И.
- Диаграмма состояния системы фторид калия – трифторид брома**  
Ивлев С.И., Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И.
- Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводородов в воздухе**  
Гавриленко М.А., Филатова Н.А., Бурметьева М.С.
- Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе**  
Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В.Д., Жерин И.И.
- Влияние влаги на реакцию изомеризации n-гексана катализируемую суперкислотной ионной жидкостью**  
Ибрагимов А.А., Рахимов М.Н.
- Действие добавок молибдата и вольфрамата натрия на фазовый состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе**  
Роот Л.О., Коновчук Т.В., Сморгина К.С.
- Синтез и свойства хроматографических сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля**  
Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г.
- Автоклавное выщелачивание вольфрама из отходов оловянного производства с помощью карбоната натрия**  
Дьяченко А.Н., Дугельный А.П., Крайденко Р.И., Чегринцев С.Н.
- Получение сорбентов методом экструзии**  
Семакина О.К., Игашева В.П., Шевченко А.А.
- Разработка методики расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов с применением методов квантовой химии**  
Петрова А.А., Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Майлин М.В.
- Анализ направлений оптимизации работы системы «реактор–регенератор» в технологии производства линейных алкилбензолов**  
Долганова И.О., Долганов И.М., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Францина Е.В.
- Особенности состава липидов верховых и низинных торфов юга Томской области**  
Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Преис Ю.И.
- Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракций нефти**  
Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурщиков А.А.

## CONTENTS

### CHEMISTRY

- Corrosion resistance of nitinol modified with silicon in blood plasma**  
Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L., Kudryashov A.N., Meysner S.N., Abramova P.V., Galanov A.I., Korshunov A.V.
- Application of Badinsk zeolite for phosphate removal from waste waters**  
Nazarenko O.B., Zarubina R.F.
- Removal of sodium chloride from float concentrate KCl at ultrasonic treatment**  
Vakhrushev V.V., Poylov V.Z., Kosvintsev O.K.
- Humic acids fixation on the surface of silica-gel through the layer of polymethyleneguanidine**  
Vetrova O.V., Burmetyeva M.S., Gavrilenko M.A.
- The research of the surface of graphite electrodes with indium and platinum deposits**  
Ustinova E.M., Kolpakova N.A., Pshenichkin A.Ya., Ilyenok S.S.
- Self-propagating high-temperature synthesis of calcium nitride from elements**  
Avramchik A.N., Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M., Bolgaru K.A.
- Mechanical activation of lithium carbonate**  
Isupov V.P., Eremina N.V., Bulina N.V.
- Monitoring of catalytic reforming unit for gasolines of Achinsk oil refinery plant when using computer modeling system**  
Karakulov A.G., Sharova E.S., Ivanchina E.D., Svarovsky A.Ya., Kulbov D.A.
- Optimization of hydrogen chloride feeding into reforming reactors considering coke accumulation over catalyst**  
Faleev S.A., Zanin I.K., Ivanchina E.D., Sharova E.S., Prodan V.I.
- Phase diagram of the system potassium fluoride–bromine trifluoride**  
Ivlev S.I., Sobolev V.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I.
- Sensor based on nickel oxide for determining hydrocarbons in the air**  
Gavrilenko M.A., Filatova N.A., Burmetyeva M.S.
- Flourohalogenates of alkali and alkali-earth metals in organic synthesis**  
Sobolev V.I., Radchenko V.B., Ivlev S.I., Ostvald R.V., Filimonov V.D., Zherin I.I.
- The impact of water impurities on isomerization of n-hexane catalyzed with superacid ionic liquid**  
Ibragimov A.A., Rakhimov M.N.
- Effect of sodium molybdate and tungstate admixtures on phase composition of combustion products of aluminum nanopowder in the air**  
Root L.O., Konovchuk T.V., Smorygina K.S.
- Synthesis and properties of chromatographic sorbents with grafted layers of nickel acetylacetonate**  
Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G.
- Tungsten pressure leaching from tin production waste by sodium carbonate**  
Dyachenko A.N., Dugelny A.P., Kraydenko R.I., Chegrintsev S.N.
- Sorbent obtaining by extrusion technique**  
Semakina O.K., Igasheva V.P., Shevchenko A.A.
- The development of technique for calculating individual hydrocarbon octane number applying quantum chemistry methods**  
Petrova A.A., Kirgina M.V., Ivanchina E.D., Maylin M.V.
- The analysis of optimization ways of «reactor–regenerator» system operation in the process of manufacturing linear alkyl benzenes**  
Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V.
- The features of lipid structure in high and lowland peats in the south of Tomsk region**  
Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I.
- Kinetic laws of turning sulfur-containing compounds at hydrotreating of oil diesel fraction**  
Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.V., Landl Yu.I., Tataurshchikov A.A.

|                                                                                                                                                                                                                   |            |                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Изменение структуры молекул смол и асфальтенов битума месторождения баян-эрхэт в процессе аквавтормолиза</b><br>Кривцов Е.Б., Карпов Ю.О., Головкин А.К.                                                       | <b>86</b>  | <b>Change in the structure of bitumen asphaltenes and resins molecules in Bayan-Yorhat deposit at aquathermolysis</b><br>Krivtsov E.B., Karpov Yu.O., Golovko A.K.                                                         |
| <b>Гидрофобизатор на основе окислительного атактического полипропилена</b><br>Дебелова Н.Н., Горленко Н.П., Нехорошев В.П., Саркисов Ю.С., Завьялова Е.Н., Завьялов П.Б.                                          | <b>91</b>  | <b>Water repelling agent on the basis of oxidized atactic polypropylene</b><br>Debelova N.N., Gorlenko N.P., Nekhoroshev V.P., Sarkisov Yu.S., Zavyalova E.N., Zavyalov P.B.                                               |
| <b>Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы <math>(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4</math></b><br>Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Зяббарова Е.Б.                          | <b>95</b>  | <b>Indene copolymerization with dicyclopentadiene under the catalytic system <math>(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4</math></b><br>Lyapkov A.A., Bondaleto V.G., Melnik E.I., Zyabbarova E.B.                                          |
| <b>Текстура карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия</b><br>Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.В. | <b>100</b> | <b>Texture of carbonate precursors of copper aluminum oxide system obtained from the products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and aluminum</b><br>Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. |
| <b>Исследование полимеризации дициклопентадиена в присутствии каталитических систем на основе <math>TiCl_4</math></b><br>Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мельник Е.И., Огородников В.Д.                             | <b>105</b> | <b>The research of dicyclopentadiene polymerization with catalytic systems based on <math>TiCl_4</math></b><br>Lyapkov A.A., Bondaleto V.G., Melnik E.I., Ogorodnikov V.D.                                                 |
| <b>Контроль хрома в опухолевых клетках методом адсорбционной катодной вольтамперометрии</b><br>Слепченко Г.Б., Пичугина В.М., Черемпей Е.Г., Шукина Т.И.                                                          | <b>112</b> | <b>The control over hexavalent chromium in tumor cells by the method of adsorptive cathodic voltammetry</b><br>Slepchenko G.B., Pichugina V.M., Cherempey E.G., Shchukina T.I.                                             |
| <b>Синтез N, N-диодпроизводных 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты и исследование их иодирующих свойств</b><br>Нгуен Х.М., Чайковский В.К.                                                                             | <b>113</b> | <b>Synthesis of N, N- diiododerivates of 5,5-diethylbarbituric acid and the research of their iodinating properties</b><br>Nguen Kh.M., Chaikovskiy V.K.                                                                   |
| <b>Синтез металлофталоцианинов с различными комплексообразователями</b><br>Самигулина Л.А., Величко А.В., Павлович Л.Б.                                                                                           | <b>120</b> | <b>Synthesis of metal phthalocyanines with different complexing agents</b><br>Samigulina L.A., Velichko A.V., Pavlovich L.B.                                                                                               |
| <b>Разработка технологии кучного выщелачивания окисленных никелевых руд уральских месторождений</b><br>Аленичев В.М., Уманский А.Б., Ключников А.М.                                                               | <b>124</b> | <b>The development of heap leaching technique for oxidized nickel ores of Ural deposits</b><br>Alenichev V.M., Umansky A.B., Klyushnikov A.M.                                                                              |
| <b>Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив</b><br>Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. | <b>129</b> | <b>The development of formalized scheme for hydrocarbons transformation and kinetic model of diesel fuels hydrodewaxing</b><br>Belinskaya N.S., Silko G.Yu., Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D.                |
| <b>РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ</b>                                                                                                                                                                                            | <b>134</b> | <b>SUMMARIES</b>                                                                                                                                                                                                           |
| <b>СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ</b>                                                                                                                                                                                        | <b>138</b> | <b>INFORMATION ABOUT AUTHORS</b>                                                                                                                                                                                           |



УДК 615.382:[661.6+661.88]:620.193

## КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ НИКЕЛИДА ТИТАНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ

С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, А.Н. Кудряшов\*, С.Н. Мейснер,  
П.В. Абрамова\*\*, А.И. Галанов\*\*, А.В. Коршунов\*\*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

\*ООО «Ангиолайн», г. Новосибирск

\*\*Томский политехнический университет

E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

С использованием электрохимических методов исследована коррозионная устойчивость никелида титана, поверхность которого модифицирована кремнием в условиях ионной имплантации, в плазме крови *in vitro*. Показано, что ионно-лучевая обработка TiNi приводит к формированию морфологически и структурно однородных тонких поверхностных слоев. В результате дифференциации по элементному составу в приповерхностном слое формируется кремнийсодержащий слой (до 30 ат. % Si) на глубине 30...35 нм, внешний O-Ti (соотношение близко к TiO<sub>2</sub>) и приповерхностный Ni-Si-Ti-O подслои. Установлено, что в отличие от механически обработанных образцов TiNi потенциалы перепассивации TiNi-Si в физиологическом растворе и в плазме крови близки и в среднем составляют 0,9 В (нас. х.с.э.) за счет уменьшения содержания никеля в поверхностном слое и повышения его структурной однородности. Показано, что повышение коррозионной устойчивости модифицированного кремнием TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

### Ключевые слова:

Никелид титана, ионная имплантация, модифицирование кремнием, плазма крови, коррозия.

### Key words:

Nitinol, ion implantation, surface modified with silicon, blood plasma, corrosion.

### Введение

Двойные сплавы на основе никелида титана (TiNi) используются в медицине (стоматология, травматология, кардиология) в качестве материала для имплантатов вследствие наличия ценных физико-механических свойств (термическая память формы, сверхэластичность) [1]. Несмотря на присутствие в составе сплава относительно большой доли токсичного для организма никеля (соотношение Ti:Ni≈1:1), возможность эндоскопического введения изделий из TiNi с последующим контролируемым изменением их формы и достижением заданной геометрии позволяет конкурировать этому материалу с благородными металлами, полимерными и композиционными материалами.

Для снижения токсического влияния никеля разработано большое число способов обработки поверхности TiNi: 1) создание неорганических или органических покрытий, выступающих в роли барьерного слоя [2, 3]; 2) селективное удаление ни-

келя с применением химических и электрохимических методов [4, 5]; 3) комбинированные методы обработки с использованием электронно- и ионно-лучевого воздействия и формирование покрытий (в том числе биоактивных), улучшающих биосовместимость и биостабильность имплантатов [4–6]. Механические методы обработки поверхности не позволяют сформировать устойчивые поверхностные слои: потенциал перепассивации  $E_{\text{пп}}$  механически обработанного сплава принимает относительно низкие значения ( $E_{\text{пп}} \approx -0,1 \dots -0,5$  В, нас. х.с.э.), свидетельствующие о низкой коррозионной стойкости материала [6]. Использование химических и электрохимических методов обработки позволяет получить защитные поверхностные слои и повысить  $E_{\text{пп}}$  до 0,8...1,3 В. Вместе с тем, такие пассивирующие слои зачастую имеют пониженную устойчивость в условиях циклических термических и механических воздействий и не предотвращают коррозионное разрушение материала [6].

Существенное повышение устойчивости изделий из TiNi по отношению к выделению никеля в окружающие ткани, а также улучшение биосовместимости достигается в результате электронно- и ионно-лучевой обработки поверхности сплава. Имплантация ионами неметаллов В, С, N, О приводит к формированию тонких (30...70 нм) поверхностных слоев с повышенной микротвердостью и высокой коррозионной стойкостью ( $E_{\text{пл}} \approx 1,0...1,2$  В) [7–10]. Ионно-лучевая обработка с использованием Si, Ti, Zr, Hf, Mo (флюенс до  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) в сочетании с химическими и электрохимическими методами позволяет не только повысить коррозионную стойкость, но и существенно улучшить биосовместимость сплава [7–10]. Вместе с тем, коррозионная устойчивость TiNi с модифицированными поверхностными слоями исследована недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение коррозионных характеристик никелида титана, модифицированного кремнием, в плазме крови.

#### Материалы и методы исследования

Подготовку поверхности исследуемых образцов технически чистого TiNi (пластинки 1,35×10×50 мм) к проведению коррозионных испытаний осуществляли по следующим схемам: 1) механическая шлифовка (TiNi-МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна абразива; 2) химическое травление в смеси кислот HNO<sub>3</sub> (65 мас. %): HF (50 мас. %)=3:1 объёмных частей (об. ч.), механическая шлифовка (Saphir 550), затем электролитическая полировка (TiNi-ЭП) в смеси CH<sub>3</sub>COOH (97 %): HClO<sub>4</sub> (70 %)=3:1 об. ч. при  $U=30$  В; 3) обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (TiNi-Si) в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па при ускоряющем напряжении 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц, флюенс составлял  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2).

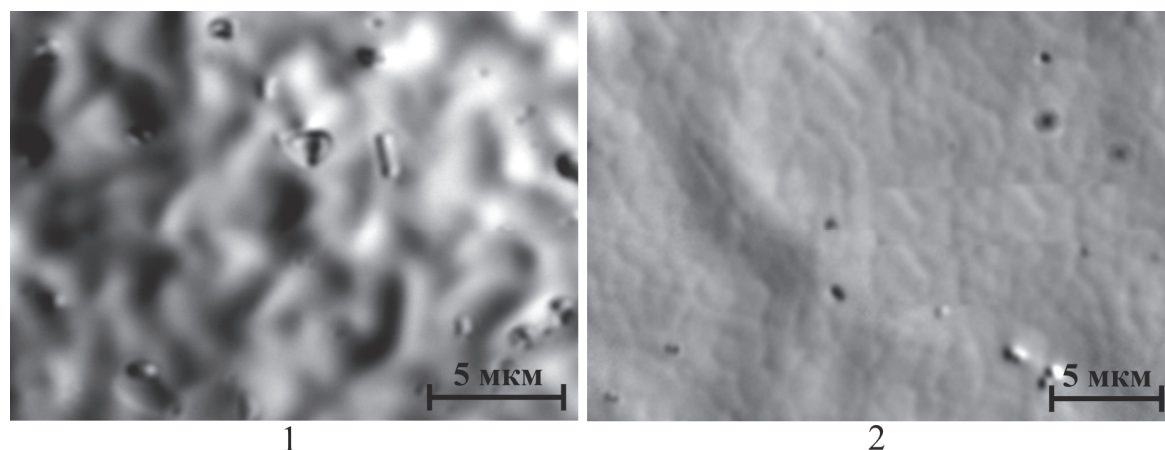
Параметры коррозии (стационарный потенциал  $E_{\text{ст}}$ , потенциалы перепассивации  $E_{\text{пл}}$  и репассивации  $E_{\text{ре}}$ , плотность коррозионного тока  $i$ ) в плазме крови *in vitro* определяли с использованием методик [11]. Измерения проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы TiNi, площадь погруженной в раствор поверхности составляла 1...2 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного использовали графитовый электрод с площадью поверхности 20 см<sup>2</sup>; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом

и промывали дистиллированной водой. В работе использовали замороженную плазму человеческой крови группы АВ (IV) Rh (–), хранившуюся в стандартной упаковке при  $-(15...20)$  °С. Перед проведением измерений плазму размораживали в водяной бане при  $37 \pm 1$  °С, температуру в течение измерений поддерживали равной  $37 \pm 1$  °С при помощи термостата VT-8–1. В контрольном эксперименте использовали аптечный физраствор 0,9 % NaCl. Определение значений  $E_{\text{ст}}$  образцов TiNi в растворах проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1 при отсутствии тока в исследуемой системе. Время регистрации  $E_{\text{ст}}$  каждого образца составляло 2 ч [11]. Величины  $E_{\text{пл}}$ ,  $E_{\text{ре}}$  и  $i$  определяли графически в полугарифмических координатах  $E=f(\lg i)$  по данным, полученным в условиях потенциостатической и потенциодинамической (скорость развертки  $w=5...10$  мВ/с) поляризации. Средние значения  $E_{\text{ст}}$ ,  $E_{\text{пл}}$  и  $E_{\text{ре}}$  вычисляли по результатам испытаний трех идентично подготовленных образцов TiNi каждой партии.

#### Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью морфологии поверхности образцов TiNi, обработанных с использованием электролитической полировки, является квазипериодический характер распределения неровностей противоположных знаков со средним значением периодов в диапазоне значений 1...3 мкм (рис. 1). Этот диапазон размеров шероховатости обусловлен размерами частиц фазы Ti<sub>2</sub>Ni, расстоянием между ними, шириной границ зерен матричной фазы (размер зерна 30...100 мкм) и неровностями, связанными с неоднородностью распределения дефектов на поверхности. Следовательно, структурно-фазовое состояние поверхностных слоев исходного материала определяет особенности топографии поверхности после электролитической полировки.

Модифицирование TiNi-ЭП в условиях последующей ионно-лучевой обработки в пучках ионов кремния приводит к существенному изменению топографии поверхности и морфологии единиц структуры поверхностного слоя. После ионной имплантации происходит снижение степени шероховатости поверхности образцов TiNi-Si за счет уменьшения размеров структурных элементов в субструктуре основной фазы сплава до 100...300 нм (рис. 1). При этом достигается уменьшение доли включений интерметаллидных фаз и снижение флуктуаций состава поверхностного слоя материала. В приповерхностном слое образцов TiNi-Si глубиной 10...80 нм в результате воздействия пучками ионов кремния формируется кремнийсодержащий слой, максимальная концентрация Si в котором, в соответствии с данными Оже-спектроскопии, достигает 30 ат. % на глубине  $\sim 30...35$  нм. Кроме того, ионно-лучевая обработка способствует перераспределению

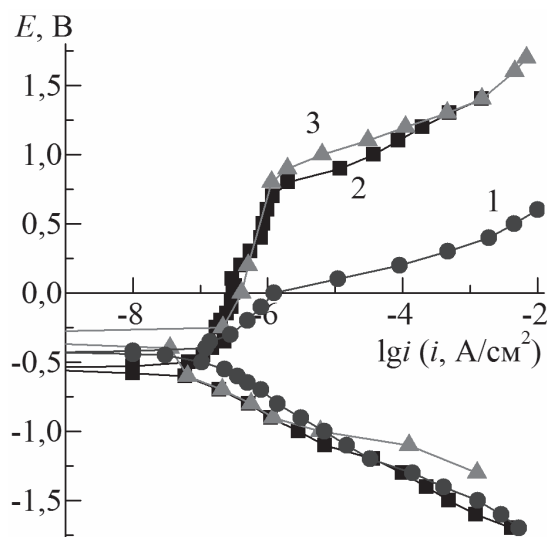


**Рис. 1.** Морфология поверхности образцов TiNi после электролитической полировки (1) и ионно-лучевой обработки в пучках ионов кремния (2) (по данным оптической микроскопии)

концентраций элементов в поверхностном слое, приводящему к уменьшению содержания никеля в поверхностном слое глубиной до 20 нм. Таким образом, в результате ионной имплантации происходит формирование выраженной двухслойной структуры, поверхностный и приповерхностный слои которой существенно различаются соотношением концентраций O, Ni и Si.

Различия структуры и состава тонких поверхностных слоев TiNi в зависимости от способа их обработки оказывают существенное влияние на состояние материала в среде растворов и на протекание коррозионного процесса. Величины стационарных потенциалов  $E_{ст}$  исследуемых образцов принимают значения в физрастворе и в плазме крови в интервале  $-(0,35...0,55)$  В. Понижение содержания никеля в поверхностных слоях TiNi в результате электролитической полировки и последующей ионно-лучевой обработки приводит к смещению  $E_{ст}$  в направлении более положительных значений. Особенностью образцов TiNi-ЭП по сравнению с исходными TiNi-МШ является смещение  $E_{ст}$  в сторону отрицательных потенциалов. Такое изменение  $E_{ст}$  может быть объяснено на основе данных о морфологических изменениях поверхностного слоя в результате электролитической полировки (рис. 1). Формирование микро-неоднородностей структуры и состава на поверхности TiNi-ЭП, по всей видимости, приводит к локальному активированию коррозионного процесса и медленному разрушению материала под пассивирующим слоем. Потенциалы  $E_{ст}$  модифицированных образцов TiNi-Si смещены в область более положительных значений относительно других образцов вследствие формирования сплошного пассивирующего слоя с высокой однородностью структуры и состава (рис. 1). Кроме того, модифицирование состава поверхностных слоев TiNi путем введения неметалла с высоким сродством к кислороду приводит к существенному уменьшению содержания никеля и возрастанию толщины и сплошности окисленного слоя. При этом состав поверхностной пленки приближается к  $TiO_2$ , что

обуславливает увеличение устойчивости материала к воздействию коррозионной среды.



**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые образцов TiNi в физрастворе (1, 2) и в плазме крови (3) ( $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ ): 1) TiNi-МШ; 2, 3) TiNi-Si

Предварительные коррозионные испытания в физрастворе в стационарных потенциостатических условиях показали, что образцы TiNi-МШ, поверхность которых обработана при помощи механической шлифовки, характеризуются наиболее узким среди изученных образцов интервалом потенциалов сохранения пассивного состояния и протеканием анодного растворения при низких потенциалах (рис. 2, таблица). Обработка поверхности при помощи электрополировки и в условиях ионной имплантации приводит к смещению  $E_{ин}$  в область положительных потенциалов, что свидетельствует о возрастании устойчивости пассивирующего слоя к разрушению в условиях анодной поляризации (рис. 2). Причинами возрастания коррозионной стойкости сплава являются снижение уровня флуктуаций топографии поверхности модифицированных образцов и формирование вы-

раженной дифференциации распределения элементов внешнего и приповерхностного слоев (Ti–O и Ni–Ti–Si–O).

**Таблица.** Величины потенциала перепассивации образцов TiNi в физрастворе и в плазме крови по данным потенциостатических измерений ( $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ )

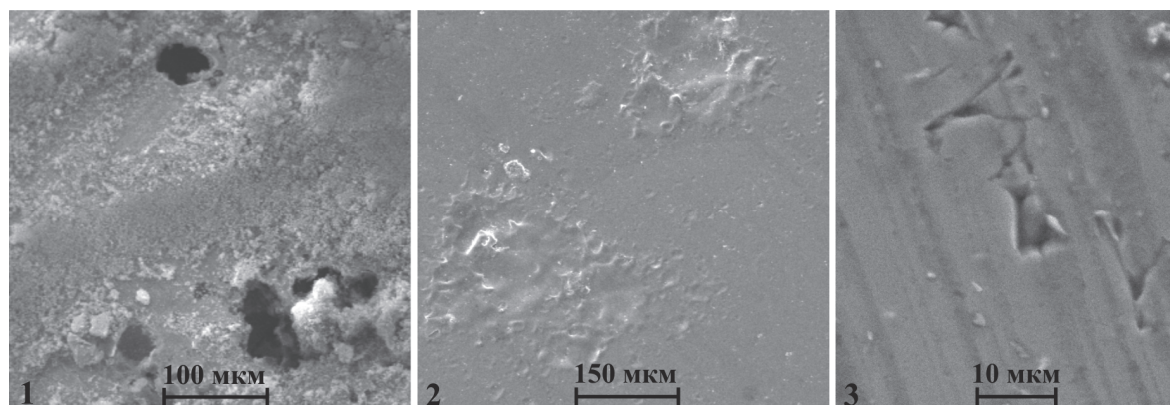
| Образец | Потенциал перепассивации $E_{\text{пп}}$ , В |              |
|---------|----------------------------------------------|--------------|
|         | физраствор                                   | плазма крови |
| TiNi-МШ | 0,0                                          | -0,1         |
| TiNi-ЭП | 0,7                                          | 0,7          |
| TiNi-Si | 0,9                                          | 0,9          |

Из электрохимических данных следует, что коррозионная устойчивость образцов TiNi-МШ в плазме крови понижается по сравнению с устойчивостью в физрастворе, что выражается в смещении  $E_{\text{пп}}$  в область отрицательных потенциалов (таблица). Этот эффект, очевидно, связан с комплексобразующим действием компонентов плазмы крови на никель, входящий в состав исходных образцов TiNi. Комплексобразование приводит к увеличению скорости селективного удаления никеля из поверхностных слоев немодифицированного сплава в среду раствора и к понижению его коррозионной устойчивости в плазме крови по сравнению с искусственными биологическими средами. В отличие от TiNi-МШ, значения  $E_{\text{пп}}$  для TiNi-ЭП и TiNi-Si практически не зависят от типа раствора (рис. 2, таблица), что, с одной стороны, свидетельствует о высокой коррозионной устойчивости модифицированных образцов по отношению к плазме крови, с другой — об их низком токсическом воздействии на организм вследствие существенного уменьшения содержания никеля в поверхностных слоях и его выделения в растворы. Повышение степени окисленности поверхностных слоев TiNi-Si за счет формирования пленки оксида титана обуславливает устойчивость модифицированных образцов в среде плазмы крови, компоненты которой не образуют устойчивых комплексов с титаном и кремнием и не интенсифицируют анодный процесс.

Исследования влияния модифицирования по-

верхностных слоев TiNi на характер коррозионного разрушения в условиях потенциостатической выдержки при  $E_{\text{пп}}$  показали, что введение кремния в состав поверхностного слоя приводит к изменению морфологии поверхности после коррозионных испытаний (рис. 3). Механически шлифованные образцы TiNi подвергаются интенсивному разрушению с образованием питтинга. Обработка поверхности сплава с использованием электрополировки и ионной имплантации приводит к изменению вида разрушения: для TiNi-ЭП характерно образование пятен и микротрещин в поверхностных слоях материала, в поверхностных слоях TiNi-Si зафиксированы незначительные изменения топографии локального характера, не проявляющие тенденции к дальнейшему разрушению материала (рис. 3). Совокупность полученных электрохимических и электронно-микроскопических данных позволяет говорить о высокой устойчивости пассивирующего слоя TiNi-Si к выделению ионов  $Ni^{2+}$  в растворы и о снижении токсического воздействия модифицированных образцов TiNi-Si на организм по сравнению с TiNi-ЭП.

Исследование электрохимического поведения образцов TiNi в потенциодинамических условиях (ЦВА) позволило уточнить особенности влияния режима обработки и модифицирования поверхности на состояние сплава в искусственных биологических средах и в плазме крови. Из результатов, полученных при использовании физраствора, следует, что в интервале потенциалов  $E=-0,2...0,0$  В для TiNi-МШ характерно протекание интенсивного анодного растворения, что фиксируется на вольтамперных зависимостях в виде возрастания плотности анодного тока  $i_a$  до  $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (рис. 4). При этом большая доля Ni в составе поверхностного слоя выделяется в раствор. Дальнейшее увеличение  $E$  приводит к скачкообразному возрастанию  $i_a$  вследствие возрастания скорости коррозионного процесса. Многократная циклическая поляризация в интервале  $E=-0,7...0,5$  В без обновления поверхности образца практически не приводит к увеличению интервала  $E$  пассивного состояния. Соотнесение величин фиксируемых параметров корро-



**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности образцов TiNi после коррозионных испытаний в условиях потенциостатической выдержки при  $E_{\text{пп}}$  в плазме крови ( $\tau=0,5$  ч;  $t=37^\circ\text{C}$ ; атмосфера  $N_2$ ): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si

зии с электрохимическим поведением отдельных компонентов сплава подтверждается результатами определения элементного состава поверхностного слоя образцов до и после коррозионных испытаний. В среде плазмы крови анодный процесс интенсифицируется, что выражается в смещении  $E$  начала анодного растворения в область отрицательных потенциалов и возрастании величин  $i_a$  (рис. 4).

В отличие от механически шлифованных образцов TiNi образцы сплава, модифицированные кремнием, проявляют высокую устойчивость по отношению к анодному окислению как в физрастворе, так и в плазме крови (рис. 4). На ЦВА образцов сплава TiNi-Si фиксируется увеличение интервала  $E$  сохранения пассивного состояния ( $-0,8...0,9$  В), что согласуется с данными о снижении содержания Ni и возрастанием степени окисленности поверхностного слоя TiNi при последовательном применении методов химической, электрохимической и ионно-лучевой обработки. В отличие от TiNi-МШ на ЦВА модифицированных образцов не проявляется гистерезис в анодной области потенциалов (рис. 4) вследствие пассивирующего влияния поверхностного слоя, который не подвергается пробое при высоких анодных потенциалах. При этом анодный процесс при высоких положительных потенциалах связан с окислением воды с выделением кислорода, вследствие чего многократное наложение потенциала в условиях циклической вольтамперометрии не приводит к изменению сплошности и защитных функций поверхностного модифицированного слоя.

Протекание катодного процесса с низкой интенсивностью в области  $\sim 0,8$  В, связанного с восстановлением производных  $Ni^{+3}$ , свидетельствует о пониженной устойчивости образцов TiNi-ЭП к формированию пятен и микротрещин в поверх-

ностном слое вследствие локальной неоднородности его структуры (рис. 1 и 4). Причиной данного эффекта является нарушение сплошности пассивирующего слоя, приводящее к непосредственному контакту приповерхностной области сплава с большей концентрацией никеля с раствором. Приповерхностный слой с более высоким содержанием Ni подвергается пассивированию в меньшей степени, в связи с чем происходит увеличение скорости выделения никеля в раствор в процессе коррозионного разрушения образца. Для ЦВА-образцов TiNi-Si такой эффект не проявляется (рис. 4) вследствие морфологической, структурной и химической однородности поверхностных слоев (рис. 1), что достигается в результате применения ионно-лучевой обработки.

Сопоставление параметров электродных процессов образцов TiNi с данными для металлов Ti и Ni в искусственных биологических средах [12] и в плазме крови показало, что величины  $E_{\text{м}}$  обратно пропорциональны содержанию Ni в поверхностных слоях сплава. Коррозионные характеристики электродов из TiNi-МШ и никеля принимают близкие значения [12], пассивирование поверхности никеля в условиях ЦВА приводит к незначительному снижению величины тока выделения водорода в области  $E < -0,6$  В за счет формирования оксидного слоя. При этом потенциал перепассивации в хлоридсодержащих средах практически не изменяется вследствие активирующего влияния ионов  $Cl^-$  на процесс анодного окисления металла. В отличие от никеля титан в условиях ЦВА подвергается пассивированию при относительно низких потенциалах и проявляет большую коррозионную стойкость как в физрастворе, так и в плазме крови. Электрохимические характеристики TiNi-Si в этих средах приближаются к таковым для титана, что наряду с преимуществами сплава (по сравнению с

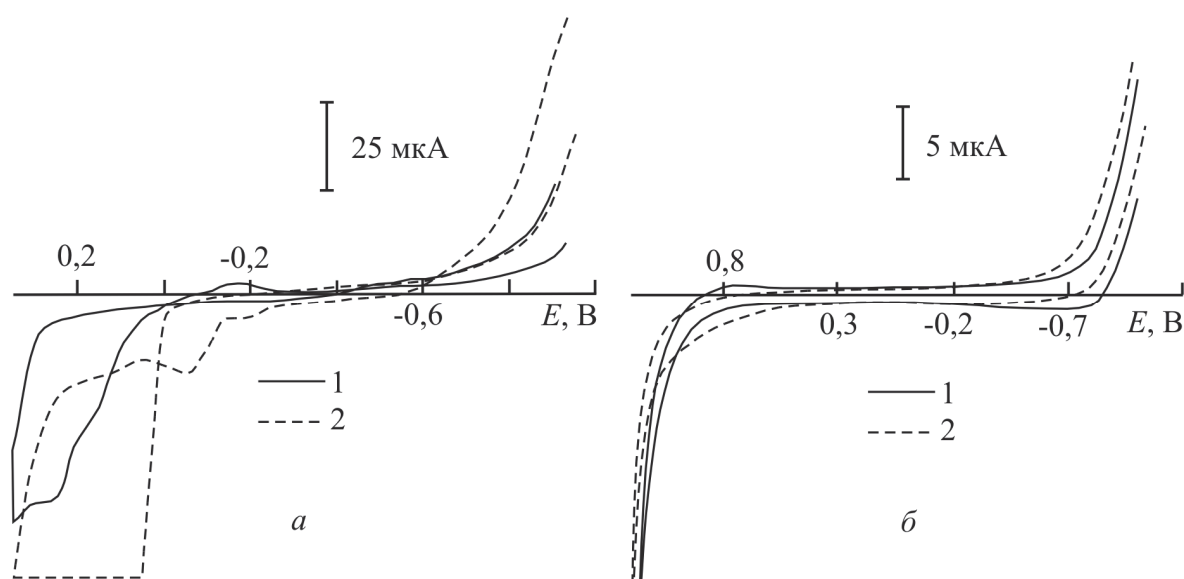


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов никелида титана TiNi-МШ (а) и TiNi-Si (б) в растворах: 1) физраствор; 2) плазма крови ( $t=37$  °C; атмосфера  $N_2$ )



титаном) с точки зрения его ценных физико-механических характеристик (термическая память формы, сверхэластичность) свидетельствует о существенном повышении коррозионной устойчивости за счет модифицирования структуры и состава поверхности в результате ионно-лучевой обработки.

#### Выводы

1. Модифицирование поверхностных слоев никелида титана кремнием в условиях ионной имплантации приводит к формированию морфологически, структурно и химически однородных тонких поверхностных слоев. В результате дифференциации по элементному составу в приповерхностном слое формируется кремнийсодержащий слой (до 30 ат. % Si) на глубине 30...35 нм, внешний O—Ti (соотношение близко к TiO<sub>2</sub>) и приповерхностный Ni—Si—Ti—O подслои.
2. Коррозионная устойчивость механически шлифованного TiNi в плазме крови понижается (по сравнению с искусственными биологическими

средами) за счет комплексообразующего действия компонентов плазмы, возрастания скорости селективного выделения никеля и коррозионного разрушения в виде питтинга. Потенциалы перепассивации  $E_{\text{пп}}$  TiNi—Si в физиологическом растворе и в плазме крови близки и в среднем составляют 0,9 В (нас. х.с.э.) за счет уменьшения содержания никеля в поверхностном слое и повышения его структурной однородности.

3. Повышение коррозионной устойчивости модифицированного кремнием TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

*Работа выполнена по проекту СО РАН № III.20.3.1, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.522.11.2019).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лотков А.И., Псахье С.Г., Князева А.Г. и др. Нанотехнологии поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / отв. ред. чл.-корр. РАН Н.З. Ляхов, д-р физ.-мат. наук С.Г. Псахье. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. — 276 с.
2. Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 1997. — V. 34. — № 1. — P. 29–37.
3. Zheng C.Y., Nie F.L., Zheng Y.F., et al. Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO—SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> sol—gel coating // Appl. Surf. Sci. — 2011. — V. 257. — № 13. — P. 5913–5918.
4. Trépanier C., Leung T., Tabrizian M., et al. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 1999. — V. 48. — № 2. — P. 165–171.
5. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 2006. — V. 77B. — № 2. — P. 249–256.
6. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderregg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater. — 2004. — V. 69B. — № 2. — P. 223–231.
7. Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // J. Biomed. Mater. Res. A. — 2006. — V. 76A. — № 2. — P. 356–365.
8. Мейснер Л.Л., Никонова И.В., Раздорский В.В., Котенко М.В. Коррозионная стойкость и биосовместимость никелида титана с обогащенными титаном наноразмерными поверхностными слоями, сформированными ионно- и электронно-лучевыми методами // Перспективные материалы. — 2009. — № 2. — С. 32–44.
9. Barcos R., Conde A., de Damborenea J., Puertolas J. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi // Revista De Metalurgia. — 2008. — V. 44. — № 4. — P. 326–334.
10. Lotkov A.I., Meisner L.L., Matveeva V.A., et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. Special issue on «Modification, synthesis, and analysis of advanced materials using ion beam techniques» // Adv. Mater. Sci. Eng., Hindawi Publ. Corp. — 2012. — V. 2012. — 16 p.
11. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. — М.: Стандартинформ, 2010. — 16 с.
12. Псахье С.Г., Лотков А.И., Мейснер Л.Л. и др. Влияние модифицирования ионами кремния поверхностных слоев никелида титана на его коррозионную стойкость в искусственных биологических средах // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 3. — С. 21–27.

*Поступила 15.02.2013 г.*

## ПРИМЕНЕНИЕ БАДИНСКОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

О.Б. Назаренко, Р.Ф. Зарубина

Томский политехнический университет

E-mail: olganaz@tpu.ru

Исследована возможность очистки воды от фосфатов в динамических условиях при использовании в качестве фильтрующей загрузки природного цеолита Бадинского месторождения. Установлено влияние скорости фильтрования модельного раствора фосфатов на эффективность очистки воды. Обсуждается механизм удаления фосфатов с участием цеолита путем образования труднорастворимых соединений при взаимодействии катионов кальция и фосфат-анионов.

**Ключевые слова:**

Природный цеолит, сточные воды, фосфаты, ионный обмен, химическое осаждение.

**Key words:**

Natural zeolite, waste water, phosphates, ion exchange, chemical precipitation.

Ухудшение качественных показателей состояния поверхностных водных объектов связано с увеличением объемов сброса в них сточных вод, содержащих большое количество загрязняющих веществ, в том числе соединений фосфора и азота. Поступление в водные объекты недостаточно очищенных сточных вод во многом вызвано использованием устаревших технологий водоочистки, изношенностью технологического оборудования, несвоевременной корректировкой технологического режима. Анализ работы очистных сооружений Томской области показал, что эффективность очистки от соединений фосфора и азота находится на низком уровне, а содержание нитратов и нитритов в процессе биологической очистки даже увеличивается [1, 2].

Поступление в природные водоемы со сточными водами биогенных веществ — соединений фосфора и азота — в повышенных концентрациях приводит к их эвтрофикации, вследствие чего они включены в число главных показателей при оценке степени загрязнения водоисточников. Причем соединения фосфора оказывают большее воздействие на процесс эвтрофикации. В связи с этим разработка эффективных методов удаления фосфорсодержащих веществ из сточных вод является одной из важнейших проблем водоочистки.

На сегодняшний день существует большое количество различных методов обработки воды, многие из которых имеют ряд недостатков и не обеспечивают необходимую эффективность очистки воды от соединений фосфора. Их удаляют из сточных вод с помощью биологической, адсорбционной, электрокоагуляционно-флотационной и реагентной очистки [3]. Наиболее доступным и высокоэффективным для очистки больших объемов сточных вод считается реагентный метод, который основан на использовании известняка, солей железа и алюминия на различных стадиях очистки. При этом происходит загрязнение воды в зависимости от применяемых реагентов ионами железа, кальция, алюминия, а также хлоридами и сульфатами. Кроме того, в случае применения извести в

качестве реагента повышается величина pH до 11, и затем необходимо проводить нейтрализацию воды [4].

Фильтрование воды через природные сорбенты является одним из наиболее простых и дешевых способов очистки воды [5, 6]. Перспективным материалом для повышения качества очистки воды являются природные цеолиты.

В России цеолитовые породы широко распространены, причем более 70 % всего объема разведанных запасов природных цеолитов сосредоточено в Забайкалье. Бадинское месторождение, расположенное в Читинской области, является одним из наиболее крупных [7]. Потенциальная площадь добычи цеолитизированных пород оценивается в 9 км<sup>2</sup>. Предварительно оцененные запасы полезного ископаемого составляют 95 млн т.

Химический состав цеолитовой породы Бадинского месторождения представлен следующими оксидами, мас. %: SiO<sub>2</sub> — 68,0...72,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 11,4...12,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,6...0,8; TiO<sub>2</sub> — 0,16; MnO — 0,05; CaO — 2,1...3,7; MgO — 0,6...1,7; K<sub>2</sub>O — 2,6...4,8; Na<sub>2</sub>O — 0,4...1,5; H<sub>2</sub>O — до 10 [8]. По химическому составу данная цеолитовая порода относится к высококремнеземистой и характеризуется высоким отношением Si/Al. Общее содержание SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 79,4...84,0 %.

Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [9]. Структурная формула цеолита может быть представлена следующим образом: M<sub>m/n</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]·zH<sub>2</sub>O, где x+y — сумма тетраэдров в элементарной ячейке; m — число катионов M (калия, натрия, кальция, магния); n — валентность катиона. Наличие полостей и каналов в микроструктуре цеолитов, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства цеолитов. В водной среде цеолиты легко обменивают свои катионы (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и др.) на другие, находящиеся в растворе катионы. В процессах адсорбции и ионного обмена цеолиты



проявляют молекулярно-ситовые свойства — избирательное поглощение одних ионов или молекул перед другими. Природные цеолиты широко распространены и дешевы, обладают уникальными физическими, физико-химическими, адсорбционными и ионообменными свойствами, возможностью их модифицирования, утилизации и регенерации, благодаря чему они нашли широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, в том числе и в практике очистки сточных вод [5, 10].

Ранее была показана высокая эффективность процесса очистки воды на природных цеолитах от примесей, характерных для подземных вод Томской области (ионов железа, марганца, кальция) [11–13]. Концентрация примесей после очистки не превышала ПДК, что позволило рекомендовать исследованные цеолиты в технологии подготовки питьевой воды.

Целью данной работы являлось изучение возможности использования природного цеолита Бадинского месторождения для очистки сточных вод от фосфат-анионов.

#### Материалы и методики экспериментов

Для исследований свойств бадинского цеолита использованы следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-3.0), термический анализ (термоанализатор SDT Q600), инфракрасная (ИК) спектроскопия (спектрометр Nicolet 5700), фотоколориметрический анализ (спектрофотометр КФК-2), рентгенофлуоресцентный анализ (спектрометр Quant'X). Анализы выполнены в ТПУ на базе Научно-аналитического центра и НОЦ «Вода».

Образец цеолита был измельчен в щековой дробилке и разделен механически на фракции с помощью набора сит. В экспериментах использована фракция частиц цеолита размером 2,0...3,0 мм. Предварительно образец цеолита был обработан раствором ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  с концентрацией 100 мг/л, что способствовало насыщению его ионами кальция. Для изучения способности бадинского цеолита удалять фосфаты из воды были приготовлены модельные растворы из ГСО  $\text{PO}_4^{3-}$  1 г/л на фоне растворов солей натрия ( $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией фосфатов 4,0 мг/л. В стеклянную колонку было помещено 25...70 мл цеолита. После пропускания модельного раствора через колонку с цеолитом осуществлялся отбор последовательно каждые 50 мл фильтрата для анализа. Скорость фильтрования растворов составляла 0,7; 1,6; 10,0 и 25,0 мл/мин. Отобранные пробы отфильтровывали через бумажные фильтры, предварительно смоченные дистиллированной водой. Определение фосфатов проводили по методике РД 52.24.382-2006 «Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом».

#### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА минералогический состав исследуемого образца цеолитовой породы Бадинского месторождения содержит клиноптилолит, а также примесные породы — кварц, монтмориллонит, полевой шпат и кристобалит (рис. 1). Среди структурных видов природных цеолитов клиноптилолит является одним из самых распространенных, и в то же время он обладает уникальным комплексом молекулярных и каталитических свойств. Большие размеры кристаллов клиноптилолита благоприятствуют повышенной сорбционной активности [5, 9, 10].

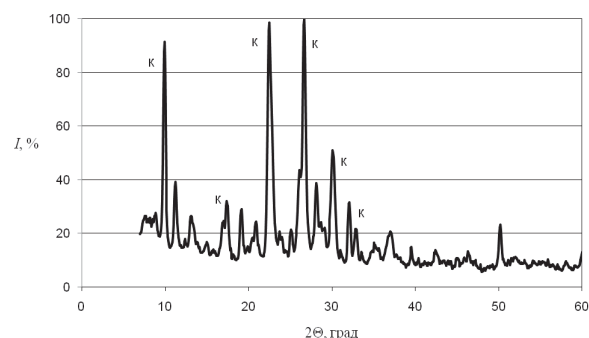


Рис. 1. Дифрактограмма образца бадинского цеолита: К — рефлексы клиноптилолита

Клиноптилолит является термически устойчивой модификацией цеолита. Термическая устойчивость бадинского цеолита была исследована с помощью термогравиметрического анализа (рис. 2). Бадинский цеолит содержит в своем составе сорбированную и связанную воду. Зависимость дегидратации от температуры является плавной, что характерно для фазы клиноптилолита [10]. Уменьшение массы при нагревании образца природного цеолита до 1000 °С составило 10 %, причем максимальное уменьшение содержания адсорбированной воды ~ 6 % наблюдалось в температурном диапазоне от 80 до 300 °С.

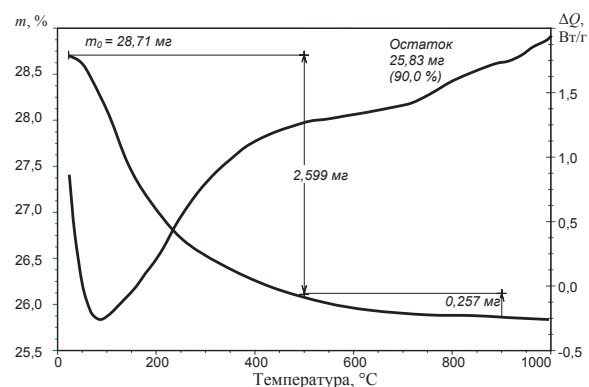


Рис. 2. Термограмма образца бадинского цеолита (скорость нагрева 10 град/мин, среда — воздух)

Наличие характерных для фазы клиноптилолита [9] структурных групп в образце бадинского цеолита было установлено с помощью ИК-спектро-

скопии (рис. 3). Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при  $1040\text{ см}^{-1}$  и соответствует асимметричным валентным колебаниям связи  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ . Полосы поглощения  $800,5$  и  $780,5\text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями связи  $\nu(\text{Al}-\text{O})$ , а  $473,2\text{ см}^{-1}$  – с деформационными колебаниями  $\delta(\text{Al}-\text{O}_4)$ . С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне  $3233\ldots 3732\text{ см}^{-1}$ :  $3637,5\text{ см}^{-1}$  – полоса поглощения связанных водородной связью ОН-групп с кислородом каркаса  $\nu(\text{OH})$ ;  $3618,2$ ;  $3398,4$ ;  $3233,8\text{ см}^{-1}$  – полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний изолированных ОН-групп;  $1626,1\text{ см}^{-1}$  – полоса деформационных колебаний молекул воды  $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ .

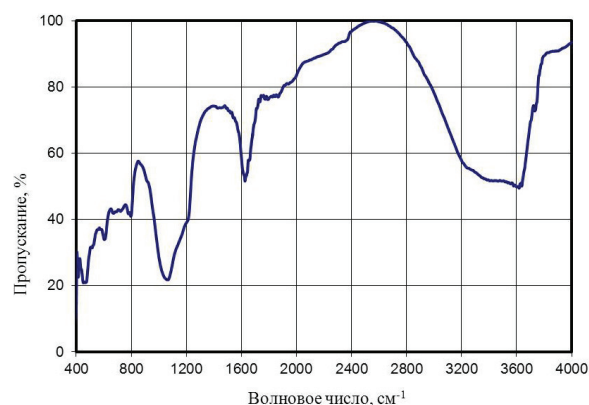


Рис. 3. ИК-спектр пропускания образца бадкинского цеолита

Результаты определения фосфатов после фильтрования модельных растворов представлены на рис. 4.

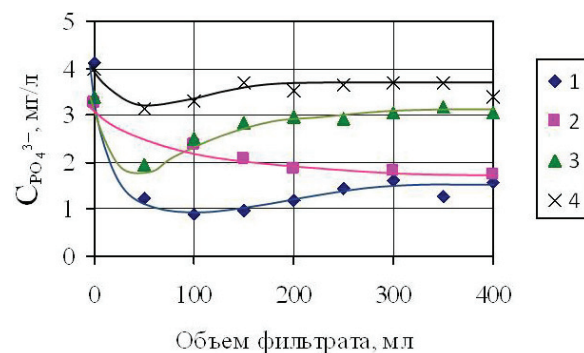


Рис. 4. Зависимость концентрации фосфат-анионов от объема отфильтрованного модельного раствора для разных скоростей фильтрования: 1 – 0,7; 2 – 1,6; 3 – 10; 4 – 25 мл/мин

Эффективность удаления фосфатов  $\mathcal{E}$  рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{оч}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

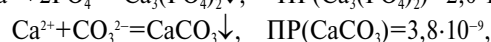
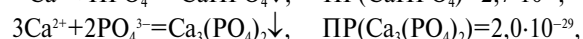
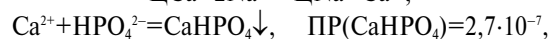
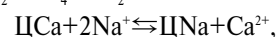
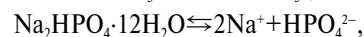
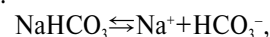
где  $C_{\text{исх}}$  – концентрация фосфат-аниона в исходном растворе;  $C_{\text{оч}}$  – концентрация фосфат-аниона в очищенном растворе.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективность удаления фосфатов составила  $22\ldots 78\%$  и определяется скоростью фильтрования.

Наилучшего результата удалось достигнуть при наименьшей скорости фильтрования –  $0,7\text{ мл/мин}$ .

Согласно литературным данным [14–17] осаждение фосфатов путем адсорбции на цеолите является доминирующим процессом при  $\text{pH} < 7$ . Более высокие значения  $\text{pH}$  благоприятны для осаждения нерастворимых фосфатов кальция. В нашем случае величина  $\text{pH}$  раствора составила  $8,2\ldots 8,7$ .

Химические процессы, протекающие в модельных растворах, можно представить в виде следующих реакций:



где Ц – цеолит; ПР – произведение растворимости.

Механизмом удаления фосфатов в условиях проведенных экспериментов является химическое осаждение труднорастворимых соединений, которые образуются в результате взаимодействия фосфатных анионов с катионами кальция. Предварительно образец цеолита был насыщен ионами кальция, повышение концентрации которого в материале цеолита было установлено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5). В процессе очистки происходит замещение ионов кальция цеолита на ионы натрия из раствора, что косвенно подтверждается уменьшением концентрации ионов натрия в модельных растворах (рис. 6). Ионы кальция, поступающие в раствор в результате ионного обмена, связывают фосфаты в труднорастворимые соединения, которые затем выпадают в осадок и отфильтровываются. На спектре флуоресценции (рис. 5) зафиксировано уменьшение концентрации ионов кальция в цеолите после фильтрования через него модельного раствора.

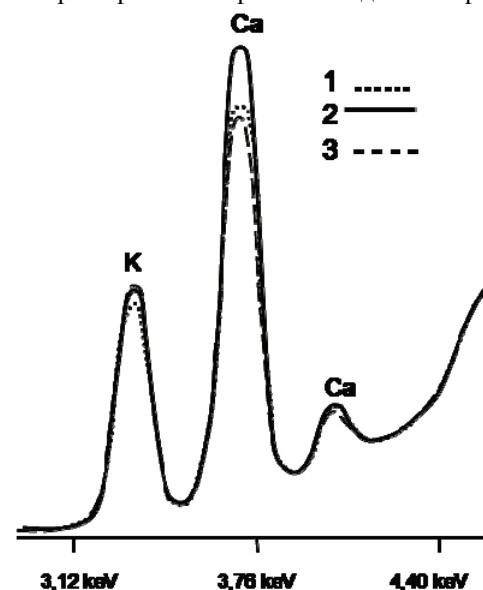
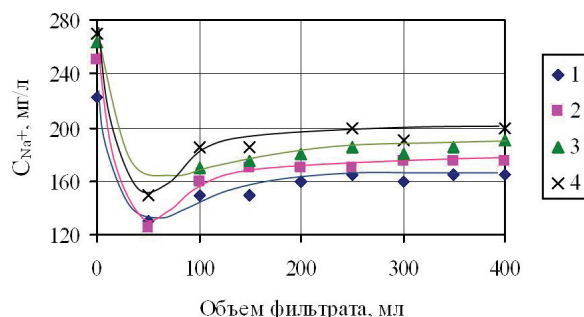


Рис. 5. Фрагмент спектра флуоресценции образцов цеолита: 1 – исходного; 2 – переведенного в Са-форму; 3 – после фильтрования модельного раствора



**Рис. 6.** Зависимость концентрации ионов натрия от объема отфильтрованного модельного раствора для разных скоростей фильтрации: 1 – 0,7; 2 – 1,6; 3 – 10; 4 – 25 мл/мин

В отличие от метода химического осаждения, основанного на использовании извести в качестве реагента, источником ионов кальция в данном случае является цеолит. В процессе фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом происходит обмен ионов кальция цеолита на ионы натрия раствора. Для повышения концентрации

ионов натрия и успешного протекания ионного обмена в модельный раствор были введены соли натрия.

### Выводы

В ходе исследования был изучен альтернативный метод удаления фосфатов путем фильтрования очищаемого раствора фосфат-анионов через цеолит, предварительно насыщенный ионами кальция. Механизмом удаления фосфатов является химическое осаждение труднорастворимых соединений, в основном ортофосфата кальция, образующихся при взаимодействии фосфатных анионов с катионами кальция.

Регулирование скорости фильтрования модельного раствора через колонку с цеолитом от 0,7 до 25 мл/мин позволило подобрать наиболее оптимальные условия для удаления фосфатов: при скорости фильтрования 0,7 мл/мин эффективность удаления фосфат-анионов составила 78 %.

*Работа частично выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савичев О.Г., Базанов В.А., Ломакина Н.Ю. Анализ эффективности очистки коммунально-бытовых сточных вод в Томской области // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 23–30. – URL: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/262>. (дата обращения: 21.01.2013).
- Овдиенко Д.Ю., Назаренко О.Б. Анализ работы ЗАО «Городские очистные сооружения» // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докладов XVIII Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во «СПб Графикс», 2012. – С. 367–369.
- Залётова Н.А. Глубокое удаление азота и фосфора из сточных вод // Жилищное и коммунальное хозяйство. – 1993. – № 7. – С. 38–40.
- Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
- Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие к СНиП 2.04.03–85 «Канализация. Наружные сети и сооружения». – М.: Стройиздат, 1990. – С. 89.
- Ильин А.П., Милушкин В.М., Назаренко О.Б., Смирнова В.В. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 40–44.
- Тарасов А.Г., Ларичкин В.А. Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 1 января 2008 года: Цеолиты. – М.: Росгеолфонд, 2008. – В. 41. – 32 с.
- Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Галданов С.Б. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных отделочных материалов // Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 66–71.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
- Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – М.: Наука, 1988. – 128 с.
- Назаренко О.Б., Зарубина Р.Ф., Вейсгейм А.С. Применение сахалинского цеолита для улучшения качества воды питьевого назначения // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 28–31.
- Вейсгейм А.С., Зарубина Р.Ф., Назаренко О.Б. Улучшение качества воды питьевого назначения с помощью бадинского цеолита // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. докладов XVII Всеросс. научно-техн. конф. – Томск: Изд-во «СПб Графикс», 2011. – С. 268–271.
- Вейсгейм А.С., Зарубина Р.Ф., Назаренко О.Б. Удаление железа из скважинной воды на фильтре с загрузкой из Бадинского цеолита // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 23–30. – URL: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/337>. (дата обращения 21.01.2013).
- Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation // Chemosphere. – 2002. – V. 48. – № 10. – P. 1029–1034.
- Lu S.G., Bai S.Q., Zhu L., Shan H.D. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 1. – P. 95–101.
- Karapinar N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 170. – № 2–3. – P. 1186–1191.
- Hamdi N., Srasra E. Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zeolite // Journal of Environmental Sciences. – 2012. – V. 24. – № 4. – P. 617–623.

*Поступила 04.02.2013 г.*

УДК 661.832.321

## УДАЛЕНИЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА КСІ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

В.В. Вахрушев, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев\*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

\*Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Березники

Email: vahvv@rambler.ru

Изучен процесс ультразвуковой обработки единичного кристалла флотоконцентрата хлорида калия в насыщенных солевых растворах  $KCl-H_2O$  и  $KCl-NaCl-H_2O$ . С использованием метода электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа установлено, что при ультразвуковом воздействии происходит удаление адсорбированных и вросших блоков примеси  $NaCl$  с поверхности кристаллов флотоконцентрата  $KCl$ .

### Ключевые слова:

Флотоконцентрат хлорида калия, хлорид натрия, ультразвуковая обработка, рентгеноспектральный анализ.

### Key words:

Float concentrate of potassium chloride, sodium chloride, ultrasonic treatment, X-ray analysis.

В производстве хлорида калия флотационным способом для повышения содержания основного компонента ( $KCl$ ) в готовом продукте флотоконцентрат  $KCl$  выщелачивают водой или растворами, ненасыщенными по хлоридам калия и натрия. При этом происходит растворение основной примеси  $NaCl$  и частичное растворение хлорида калия. Эффективность удаления  $NaCl$  зависит от различных факторов (размер частиц, температура, гидродинамический режим, состав выщелачивающего раствора), а также от природы внедрения и расположения примеси  $NaCl$  в кристаллах флотоконцентрата (капсулированного внутри объема кристалла  $KCl$ ; капсулированного кристалла, граничащего с поверхностью  $KCl$ ; адсорбированного на поверхности кристалла  $KCl$ ) [1, 2]. Согласно литературным [3] и нашим данным [4] эффективность процесса выщелачивания можно повысить за счет применения ультразвуковой обработки (УЗО). Целью настоящей работы являлось определение влияния ультразвуковой обработки на отделение примеси хлорида натрия с поверхности кристалла флотоконцентрата хлорида калия, помещенного в насыщенные солевые растворы  $KCl-H_2O$  и  $KCl-NaCl-H_2O$ .

В качестве объекта исследований использовались отдельные кристаллы флотоконцентрата  $KCl$  крупностью +2 мм флотационной обогатительной фабрики БКПРУ-2 ОАО «Уралкалий». В качестве жидкой фазы использовали два вида растворов, насыщенных при температуре 25 °С: 1) раствор хлорида калия; 2) раствор, насыщенный по хлоридам калия и натрия. Для проведения экспериментов применяли установку, включавшую в себя ультразвуковой генератор с излучателем погружного типа и термостат. На рис. 1 изображен фрагмент установки, представляющий собой вертикально расположенный излучатель ультразвука 1, на торцевой части которого находится насыщенный раствор 2 с помещенным в него кристаллом флотоконцентрата хлорида калия 3.

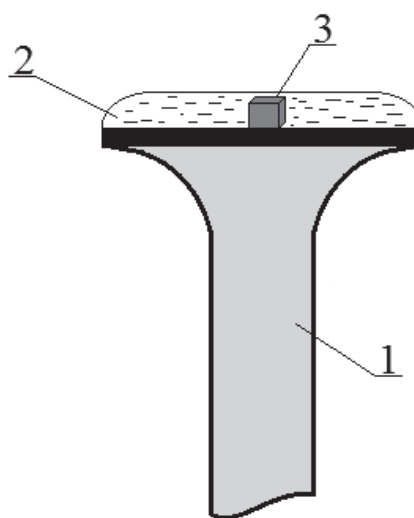


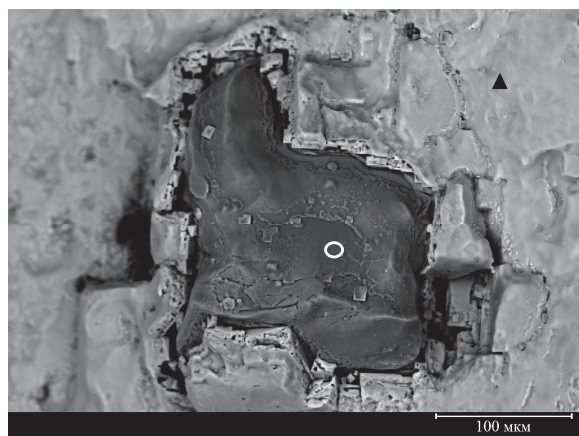
Рис. 1. Фрагмент установки для обработки единичного кристалла флотоконцентрата хлорида калия: 1) ультразвуковой излучатель; 2) насыщенный раствор; 3) кристалл флотоконцентрата хлорида калия

Состояние поверхности кристаллов флотоконцентрата оценивали по микрофотографиям, полученным с использованием метода сканирующей электронной микроскопии в режиме регистрации отраженных (обратно-рассеянных) электронов [5]. Наличие примесной фазы  $NaCl$  на поверхности флотоконцентрата определяли с помощью рентгеноспектрального анализа. Такой анализ позволил снизить влияние топографического изображения поверхности кристалла флотоконцентрата  $KCl$  на отображение примеси хлорида натрия [6].

Методика проведения эксперимента и анализа заключалась в следующем. Из общей массы флотоконцентрата отбирали единичный прозрачный кристалл с включениями хлорида натрия, не содержащий примеси нерастворимых веществ. Исходный кристалл флотоконцентрата хлорида калия анализировали с помощью электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой фирмы «Bru-



кет» для рентгеноспектрального анализа. Далее кристалл помещали в насыщенный раствор на поверхность ультразвукового излучателя и подвергали изучаемый объект ультразвуковой обработке частотой 22 кГц с интенсивностью 25 Вт/см<sup>2</sup> и продолжительностью 30 с. Сушку обработанного кристалла осуществляли галогеновой лампой, после чего кристалл анализировали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа.



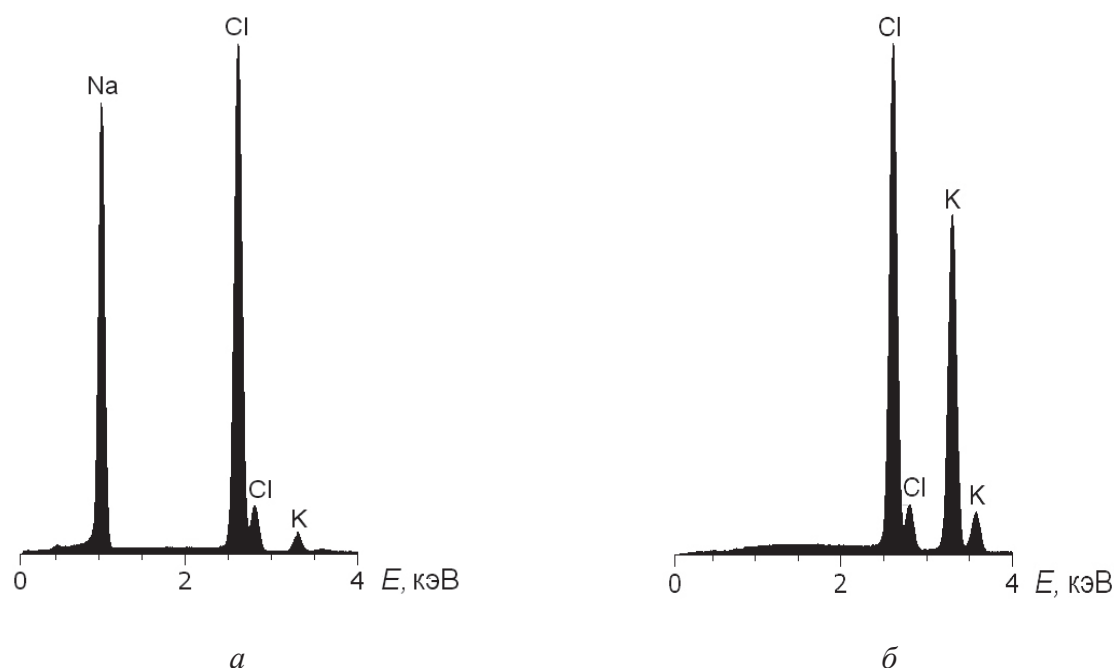
**Рис. 2.** Поверхность исходного кристалла флотоконцентрата KCl (светлая область) с вросшим блоком NaCl (темная область)

На рис. 2 представлена микрофотография поверхности исходного кристалла флотоконцентрата с метками ○ и ▲ в точках, в которых осуществляли рентгеноспектральный анализ. Видно, что на поверхности кристалла флотоконцентрата KCl присутствует примесная фаза, внедренная в основную

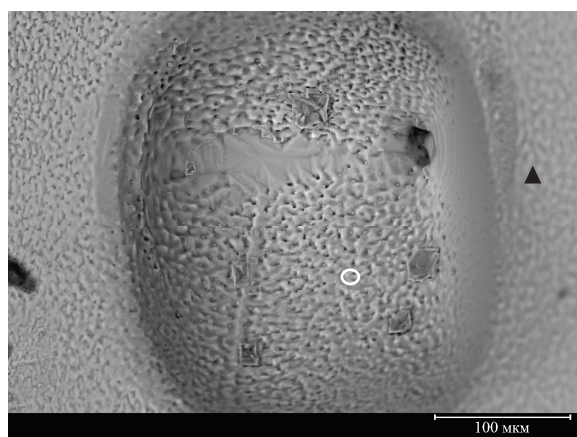
фазу в виде отдельного блока, видимая часть которого имеет размеры 200×150 мкм. Рентгеноспектральный анализ (рис. 3) показал, что данная примесь состоит из хлорида натрия с небольшим содержанием хлорида калия, который представлен в виде разрозненных прозрачных микрокристаллов, адсорбированных на поверхности блока примеси. Такие примеси NaCl сложно полностью удалить при обычном выщелачивании в растворе, не насыщенном по хлориду натрия, поскольку оно протекает за счет послойного растворения примеси NaCl с поверхности в глубь кристалла KCl.

Поверхность кристалла флотоконцентрата KCl после проведения ультразвуковой обработки приведена на рис. 4, на котором метки ○ и ▲ обозначают области рентгеноспектрального анализа. Видно, что в среде раствора 1 наблюдается полное удаление вросшего блока NaCl. Область поверхности кристалла флотоконцентрата KCl, где ранее находилась примесь хлорида натрия, после УЗО представлена в виде лунки с большей площадью, чем у видимой части примеси в исходном кристалле флотоконцентрата. При этом на всей поверхности лунки присутствует значительное количество каверн, которые образуются в результате воздействия кавитационных пузырьков, генерируемых при ультразвуковой обработке.

Для установления возможности удаления примеси хлорида натрия в среде растворов, насыщенных по KCl и NaCl, проведена ультразвуковая обработка единичного кристалла флотоконцентрата KCl в растворе 2. На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности кристалла флотоконцентрата до и после ультразвуковой обработки заданной интенсивности и частоты в растворе 2.



**Рис. 3.** Характеристические спектры поверхности исходного кристалла флотоконцентрата KCl: а) фаза примеси NaCl с меткой ○; б) основная фаза KCl с меткой ▲



**Рис. 4.** Поверхность лунки флотоконцентрата KCl после удаления вросшего блока NaCl с помощью ультразвука

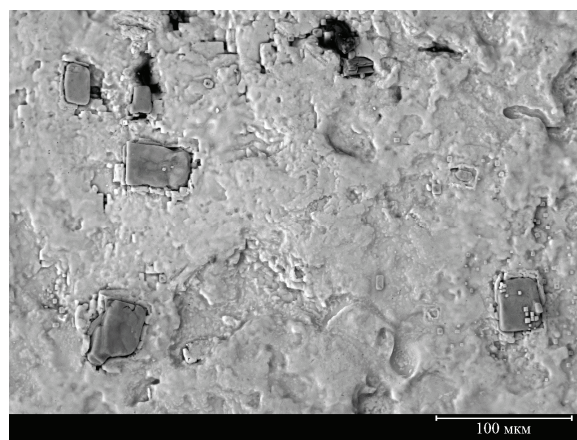
Из полученных результатов (рис. 5, а) видно, что примесь NaCl в исходном кристалле флотоконцентрата KCl находится на поверхности в виде отдельных (темных) блоков различных геометрических размеров. Примесь хлорида натрия представлена в виде адсорбированных (слабо закрепленных) кристаллов и прочно закрепленных (капсулированных) кристаллов, граничащих с поверхностью флотоконцентрата. Части наиболее крупных блоков имеют размер  $50 \times 20$  мкм. После УЗО в среде насыщенного по KCl и NaCl раствора (рис. 5, б) все примесные включения хлорида натрия полностью удаляются с поверхности кристалла флотоконцентрата, что подтверждено результатами рентгеноспектрального анализа. Состояние поверхности кристаллов после ультразвукового воздействия в растворах 1 (рис. 4) и 2 (рис. 5, б) не имеет значительных отличий. Поскольку раствор 2 насыщен по хлоридам калия и натрия, то растворение примеси NaCl протекать не может. Из этого следует, что удаление блоков NaCl с поверхности флотоконцентрата происходит за счет ультразвуковой обработки. После такой обработки на поверхности

кристалла наблюдается также незначительная эрозия поверхности кристалла флотоконцентрата KCl.

Исходя из анализа литературных данных [3, 7] и полученных результатов следует, что удаление вросшего блока хлорида натрия из кристалла флотоконцентрата хлорида калия происходит следующим образом. В граничном слое раздела твердых фаз KCl–NaCl, пропитанном насыщенным раствором, за счет воздействия ультразвука возникает большое количество микропузырьков. В процессе их разрушения образуются ударные волны, создающие микротрещины на границе раздела фаз KCl–NaCl, по которым происходит разрушение пограничного слоя. Развитие микротрещин и разрушение пограничного слоя способствует дальнейшему проникновению жидкой фазы вглубь мест спайности и отделению частиц примеси хлорида натрия от поверхности кристалла флотоконцентрата. В результате этого за короткий промежуток времени (порядка 30 с) происходит удаление всего блока NaCl. Применение ультразвуковой обработки позволяет перевести процесс удаления примесей хлорида натрия (как слабо, так и прочно закрепленных на поверхности флотоконцентрата KCl) из режима послойного растворения блока NaCl, происходящего при выщелачивании, в режим отделения частиц NaCl в виде блоков, что существенно увеличивает скорость процесса отделения примеси хлорида натрия.

#### Выводы

Показано, что примеси хлорида натрия на поверхности флотоконцентрата KCl присутствуют в виде адсорбированных (слабо закрепленных) кристаллов и прочно закрепленных (капсулированных) кристаллов. Установлено, что ультразвуковая обработка флотоконцентрата KCl, помещенного в насыщенные солевые растворы KCl–H<sub>2</sub>O и KCl–NaCl–H<sub>2</sub>O, позволяет интенсифицировать процесс удаления примесей хлорида натрия за счет отделения частиц NaCl в виде блоков.



а



б

**Рис. 5.** Микрофотографии поверхности кристалла флотоконцентрата KCl: а) исходный; б) после ультразвуковой обработки в растворе 2



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тетерина Н.Н., Сабиров Р.Х., Сквирский Л.Я., Кириченко Л.Н. Технология флотационного обогащения калийных руд. — Пермь, ОГУП «Соликамская типография», 2002. — 484 с.
2. Пойлов В.З. Основы технологий некоторых кристаллических продуктов с заданными свойствами: дис. ... д-ра техн. наук. — Пермь, 1998. — 485 с.
3. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. — М.: МИСиС, 2005. — 240 с.
4. Вахрушев В.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Кузьминых К.Г. Исследование процесса выщелачивания флотоконцентрата хлорида калия // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. — 2010. — № 11. — С. 53–61.
5. Гулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. Кн. 1. — М.: Мир, 1984. — 303 с.
6. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. — М.: Техносфера, 2008. — 232 с.
7. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. — М.: Химия, 1977. — 272 с.

Поступила 18.09.2012 г.

УДК 543.544.45

## ЗАКРЕПЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ПОЛИМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

О.В. Ветрова\*, М.С. Бурметьева\*\*, М.А. Гавриленко

\*Институт мониторинга климатических и экологических систем ТНЦ СО РАН

\*\*Томский государственный университет

Томский политехнический университет

E-mail: dce@mail.ru

*Предложен сорбент на основе гуминовых кислот, нанесенных на силикагель через промежуточный слой полигексаметиленгуанидина, и изучены его сорбционные свойства по отношению к основным органическим загрязнителям водных сред. Рассчитаны константы стабильности комплексообразования и показана эффективность закрепления гуминовых кислот через аминоксодержащий полимер.*

### Ключевые слова:

Гуминовые кислоты, полигексаметиленгуанидин, силикагель, сорбция.

### Key words:

Humic acids, polyhexamethyleneguanidine, silica-gel, sorption.

В качестве сорбентов для очистки водных сред, загрязненных разнообразными отходами производств и химических процессов, применяется множество материалов естественного и искусственного происхождения: песок, глины, древесина, активированные угли, в т. ч. сорбенты на основе торфа [1–4]. Для этой цели используют как непосредственно торф, так и продукты его механического и химического модифицирования, включая минеральные вещества, связующие различной природы или наночастицы [5–9]. Определяющей сорбционной характеристикой являются константы стабильности комплексов, образуемых между сорбентами и гуминовыми кислотами (ГК). В настоящей работе изучена сорбционная способность и физико-химические характеристики ГК на поверхности силикагеля, закрепленных через слой полигексаметиленгуанидина.

Работа проведена на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N с пламенно-ионизационным детектором и приставкой парофазного ввода пробы Agilent 7694E Headspace Sampler. В работе использовали капиллярную колонку DB-5: длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, делитель потока 1:1. Скорость прохожде-

ния газа через колонку 4 мл/мин. Температура детектора и инжектора составляла 320 °С, использовали делитель потока 1:40, скорость гелия 2 мл/мин. Режим программирования температуры: 90...300 °С при скорости 10 град/мин и 13 мин при 300 °С.

В качестве источника гуминовых кислот использовали низинный торф со степенью разложения 22 %, предоставленный ИМКЭС ТНЦ СО РАН. Первоначально 100 г торфа растирали под сито с диаметром ячеек 2 мм, затем добавляли смесь этанол: гексан (1:1) до соотношения 3:1, затем жидкую фазу отфильтровывали. Твердый остаток промывали 0,1 моль/л HCl, встряхивая в течение часа для удаления остатков кремневых кислот, глины и карбонатов. Затем к обработанному торфу добавляли 900 мл 0,1 М NaOH, перемешивали на вибросмесителе 4 ч, выдерживали при комнатной температуре 12 ч и центрифугировали при 3000 об/мин. К щелочному экстракту добавляли 100 мл 5 н. HCl до pH=1, выдерживали при комнатной температуре 12 ч, затем также центрифугировали при 3000 об/мин. Полученный осадок гуминовых кислот промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при комнатной температуре. Выход ГК составил 21,9 % мас.

Иммобилизацию ГК на силикагеле проводили двумя способами. В выпарительную чашку объемом 40 см<sup>3</sup> насыпали 9,0 г силикагеля L100/400 и смачивали водой. Гуминовые кислоты массой 10 % от массы носителя растворяли в 0,1 н. NaOH и добавляли к силикагелю. После испарения жидкости сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и снова высушивали.

Для иммобилизации вторым способом использовали полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ), поскольку он содержит активные NH<sub>4</sub><sup>+</sup> группы, образующие прочные связи с поверхностным слоем гуминовых кислот и таким образом создает прочное связывание с поверхностью силикагеля. В выпарительную чашку насыпали 9,00 г силикагеля L100/400 и смачивали 20 мл 1 % раствора ПГМГ в воде. После испарения жидкости нанесение ГК производили способом, описанным выше.

Точная концентрация нанесенных ГК определена термогравиметрическим анализом на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа STA 409 PC Luxx [10]. Титрованием 0,01 М NaOH получены полная кислотность 7,0 ммоль/г, группы COOH 4,6 ммоль/г и фенольной OH группы 2,4 ммоль/г. Комплекс TriStar 3020 с программным управлением использовали для исследования морфологии поверхности. Структура промежуточного слоя полимера, а также характеристики исходного и модифицированного сорбентов представлена на рис. 1 и в табл. 1.

**Таблица 1.** Данные морфологии поверхности модифицированных сорбентов

| Сорбент             | $S_{уд}(ВЕТ)$ , м <sup>2</sup> /г<br>( $S_T=0,10$ ) | Объем пор,<br>см <sup>3</sup> /г | Размер пор,<br>Å |
|---------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| Силикагель L100/400 | 392                                                 | 0,63–0,70                        | 56,01–52,09      |
| Силикагель+ГК       | 258                                                 | 0,59–0,63                        | 85,9–73,8        |
| Силикагель+ГК+ПГМГ  | 200                                                 | 0,37–0,39                        | 61,17–53,33      |

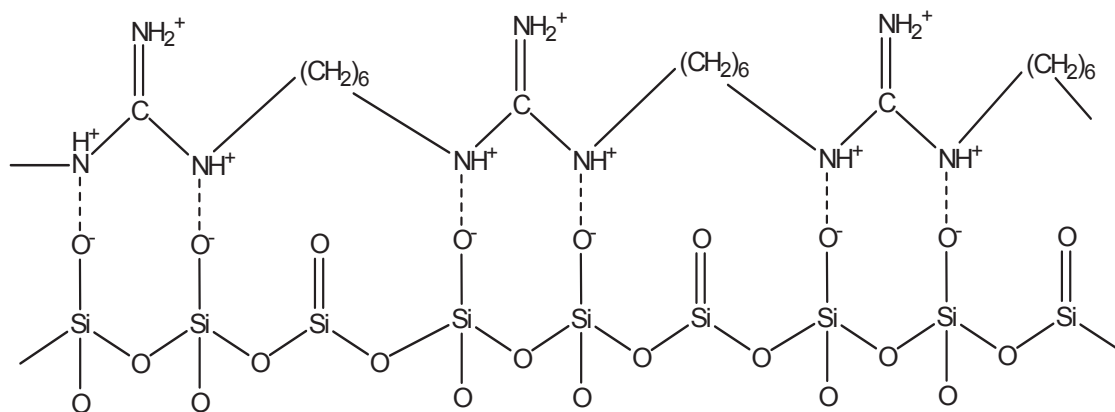
Как известно, ГК в свободном состоянии образуют стабильные комплексы с ионами металлов и эффективно связывают органические молекулы. Воспроизводимость сорбционных свойств проявляется после закрепления ГК на поверхности

различных матриц [11, 12]. Иммобилизация гуминовых веществ на поверхность модифицированного силикагеля происходит за счет образования большого количества водородных связей, а также амидных связей между карбоксильными группами гуминовых кислот и аминоклупами ПГМГ.

В качестве модельных растворов при изучении сорбционной способности ГК на силикагеле использованы растворы фенолов, алкилбензолов и диалкиламинов с концентрацией 0,1 % (табл. 2). Сорбцию в динамическом режиме проводили, прокачивая через патрон-концентратор водный раствор модельного раствора тестового вещества со скоростью 1 мл/мин. Для создания потока образца через сорбент использовали микронасос Gilson Minipuls 2 (США). Раствор после прохождения через концентратор помещали в 10 мл виал с герметично закрытой пробкой и проводили термодесорбцию в сорбционную петлю-ловушку при 180 °С в течение 20 мин, затем в газовую линию хроматографа. В статическом варианте аликвоту объемом 5 мл помещали в герметично закрытый виал объемом 10 мл, содержащий 100 мг сорбента, затем 20 мкл раствора термостатировали при 90 °С в течение 12 мин, что обеспечивает полный перевод жидкости в паровую фазу и, таким образом, соответствие компонентного состава раствора и анализируемой паровой пробы.

**Таблица 2.** Результаты исследований сорбционной емкости сорбента с 10 % ПГМГ и 7,2 % ГК

| Вещество          | Статическая сорбционная емкость, мг/г | Динамическая сорбционная емкость, мг/г |
|-------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| Гептан            | 12                                    | 105                                    |
| Диметиламин       | 8                                     | 70                                     |
| Диэтиламин        | 9                                     | 90                                     |
| Фенол             | 9                                     | 160                                    |
| 2-метилфенол      | 9                                     | 145                                    |
| Гидрохинон        | 34                                    | 210                                    |
| 3-хлорфенол       | 31                                    | 185                                    |
| Толуол            | 18                                    | 140                                    |
| 2,3-диметилбензол | 21                                    | 140                                    |



**Рис. 1.** Схема иммобилизации полигексаметиленгуанидина на поверхности силикагеля

Кинетические зависимости показали, что сорбция тестовых веществ достигается в течение нескольких минут, за исключением диалкиламинов на сорбенте, модифицированном совместно ГК и ПГМГ. Предположительно, низкая скорость их сорбции обусловлена установлением равновесия между аминогруппами модельного раствора и аминогруппами поверхности ПГМГ. Различия в кинетике сорбции алкилбензолов отмечено не было. Таким образом, полученный сорбент может быть использован для очистки воды от широкого круга органических веществ, включающих компоненты нефтепродуктов, амины и фенолы.

Выводы относительно пористой структуры исследуемых сорбентов, полученные путем анализа изотерм адсорбции, подтверждаются расчетами эффективных диаметров пор из десорбционных ветвей изотерм по уравнению Кельвина. Следует отметить, что кривые распределения пор по размерам находятся в полном соответствии с анализом изотерм адсорбции и петель гистерезиса и также указывают на сдвиг пористости образцов в процессе модифицирования в сторону увеличения доли мезопор. Модифицирующая фаза, покрывая тонким слоем поверхность носителя, приводит к уменьшению пористости в области микропор и увеличению количества мезопор в интервале 5...10 нм. Так, например, если для исходного силикагеля диаметр преобладающих в интервале применимости метода пор составляет величину 1,8 нм, то для образца, содержащего ГК, – 4,5 нм, ГК+ПГМГ – 6...9 нм.

Получены термограммы модифицированных сорбентов для оценки термической устойчивости сорбционного слоя. На термограмме сорбента ГК без нанесения полимера (рис. 2) присутствуют три пика, один из них эндотермический, обусловлен-

ный испарением воды с поверхности силикагеля. Пик при температуре 792 °С связан с отщеплением групп воды из объема кремнеземных частиц. Экзотермический пик – при температуре 303,4 °С. Общая потеря массы составила 11,17 %.

На термограмме сорбента с нанесенным полимером имеются пять пиков. Первый пик при температуре 64,5 °С является эндотермическим. Пики при температурах 240, 340, 481 °С, по-видимому, связаны с окислением продуктов распада. Пик при 883 °С связан с отрывом ОН-групп из объема частиц. Полное выгорание происходит при 600 °С. Потеря массы составляет 21,56 %.

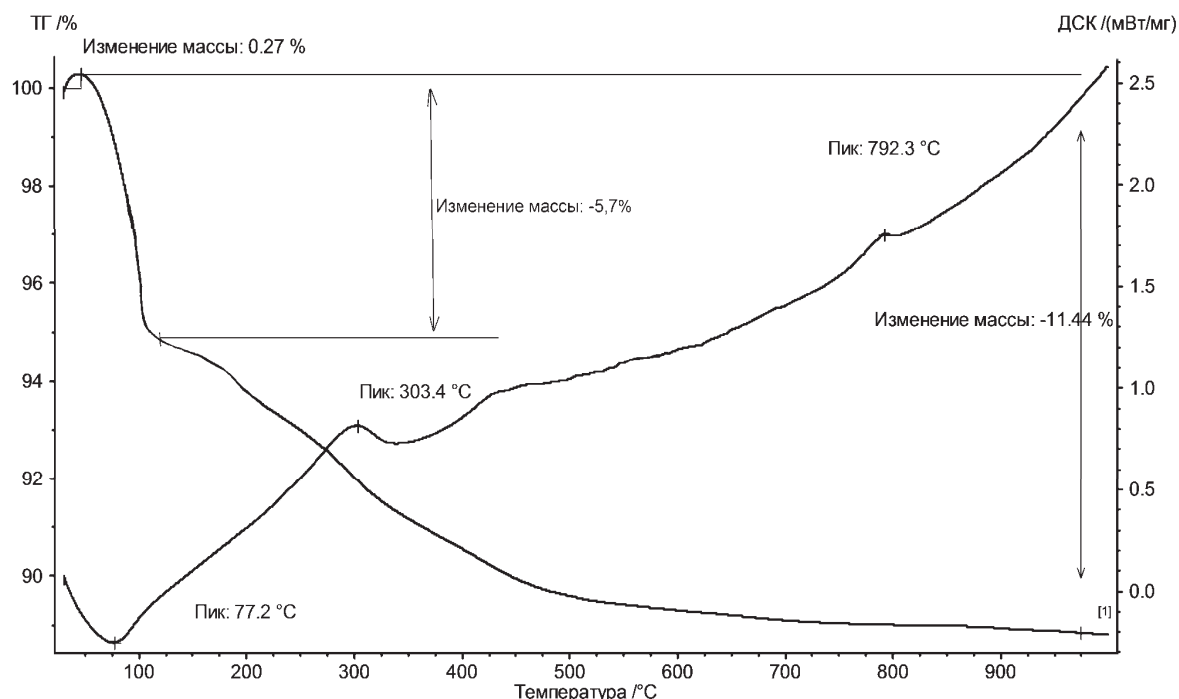
Измерения биологической активности сорбционного слоя проводили на приборе Water Test с диапазонами pH 0...14, редокс-потенциала –1000...1000 мВ, проводимости 0...500 Ом и температуры 0...60 °С. Предварительно прибор калибровали по стандартным буферным растворам с pH 4 и 7. Значение биологической активности  $gH_2$  рассчитывали по формуле

$$gH_2 = \frac{Eh \cdot 0,001 + 0,06pH}{0,03}$$

методом Винцента [13] на основании измерения значений pH и редокс-потенциала  $gH_2$  (табл. 3).

**Таблица 3.** Средние значения параметров биологической активности

| Объект                | pH      | T, °C    | $\mu$ , Ом·10 <sup>5</sup> | Red-Ox   | $gH_2$   |
|-----------------------|---------|----------|----------------------------|----------|----------|
| ГК                    | 7,1±0,1 | 24,4±0,3 | 152,0±18                   | 320,7±17 | 23,9±0,1 |
| ГК на силикагеле      | 7,4±0,1 | 24,3±0,2 | 324,7±21                   | 271,0±29 | 24,0±0,1 |
| ГК+ПГМГ на силикагеле | 6,8±0,1 | 23,6±0,2 | 353,3±20                   | 240,3±12 | 21,7±0,1 |



**Рис. 2.** Термограмма сорбента ГК

По полученным результатам значений pH,  $\text{gH}_2$ ,  $\text{mH}_2$  можно сделать вывод, что полученные данные укладываются в норму значений для безопасных биологических сред [14].

### Выводы

Получены сорбенты на основе закрепленного слоя гуминовых кислот с прочным связыванием через промежуточный слой ПГМГ, который обеспечивает координацию функциональных групп ГК с собственными аминогруппами. Термическим анализом установлена устойчивость гуминового слоя, нанесенного на поверхность силикагеля, и его температура разложения. В обоих случаях нанесенный слой устойчив до температуры 200 °C. В случае чистого силикагеля потеря массы

составила 6,26 %, в случае сорбента без нанесения полимера 11,17 %, для сорбента с нанесенным слоем полимера общая потеря массы составила 21,56 %.

Определены параметры сорбции гуминовыми сорбентами основных водных токсикантов (аминов и фенолов). Закрепленные ГК имеют хорошие сорбционные характеристики для широкого ряда веществ и могут использоваться как потенциальные недорогие экологически чистые сорбенты на основе природного сырья для удаления органических загрязнителей (как гидрофильных, так и гидрофобных) при переработке и очистке промышленных сточных вод и при очистке питьевой воды.

*Работа проведена в рамках темы 1.78.2012 госзадания «Наука».*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexandre G.S. Prado, Barbara S. Miranda, Luiz F. Zara Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface // J. of Hazard. Mater. – 2005. – V. 120. – P. 243–247.
2. Alexandre G.S. Prado, Barbara S. Miranda, José A. Dias. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface // J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2004. – V. 242. – P. 137–143.
3. Dan Luo, Qiong-Wei Yu, Hong-Rui Yin, Yu-Qi Feng Humic acid-bonded silica as a novel sorbent for solid-phase extraction of benzo [a] pyrene in edible oils // J. Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 588. – P. 261–267.
4. Petrović M., Kaštelan-Macan M., Horvat A.J.M. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles // J. Water, Air and Soil Pollution. – 1999. – V. 3. – P. 41–56.
5. Macásek F., Ibrahim S. Shaban, Mátel L. Cesium, strontium, europium (III) and plutonium (IV) complexes with humic acid in solution and on montmorillonite surface // J. of Radioanalyt. and Nucl. Chem. – 1999. – V. 241. – P. 627–636.
6. Александров И.В., Канделаки Г.И., Куликова И.П. Цеолит-гуминовые сорбенты для очистки сточных вод // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 136–142.
7. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. – М: Недра, 1992. – 431 с.
8. Юдина Н.В., Тихов В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – № 1. – С. 93–96.
9. Наумова Л.Б., Минакова Т.С., Чернов Е.Б., Екимова И.А. Особенности процессов адсорбции-десорбции паров воды на исходных и модифицированных образцах торфа // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 5. – С. 395–399.
10. Митькина В.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Определение термодинамических параметров процесса адсорбции на наноразмерном железоуглеродном сорбенте // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 24–27.
11. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2000. – 289 с.
12. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571–573.
13. Yates L. M., von Wandruszka R. Effects of pH and Metals on the Surface Tension of Aqueous Humic Materials // Soil Science Society of America Journal. – 1999. – V. 63. – № 6. – P. 1645–1649.
14. ГОСТ 29188.2–91. Изделия косметические. Метод определения водородного показателя, pH. – 23 с.

*Поступила 28.08.2012 г.*

УДК 544.653.22

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С ОСАДКАМИ ИНДИЯ И ПЛАТИНЫ

Э.М. Устинова, Н.А. Колпакова, А.Я. Пшеничкин, С.С. Ильенок

Томский политехнический университет

E-mail: emg87@mail.ru

С помощью растровой электронной микроскопии изучен электролитический осадок индия, платины и сплав индий–платина. Показано, что сплав индий–платина на поверхности графитового электрода представлен ионами индия, платины и хлора. Установлено, что платина не окисляется на поверхности графитового электрода и методом растровой электронной спектроскопии обнаружить ее не удастся. Показано, что максимумы, наблюдаемые на вольтамперных зависимостях, обусловлены селективным электроокислением индия из интерметаллического соединения с платиной. Платина при этом остается на поверхности графитового электрода и может быть окислена при потенциале 1 В.

### Ключевые слова:

Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный сплав, инверсионная вольтамперометрия, графитовый электрод, электронная микроскопия.

### Key words:

Indium, platinum, intermetallic compound, binary alloy, stripping voltammetry, graphite electrode, electron microscopy.

### Введение

Ранее было установлено [1, 2], что зафиксировать восстановление ионов платины (II, IV) на графитовом электроде (ГЭ) и электроокисление осадка платины на вольтамперных зависимостях не удавалось. Это связано с параллельно протекающим процессом восстановления ионов платины (IV), при котором всегда происходит каталитическое выделение водорода, что приводит к перекрытию процесса электровосстановления ионов платины параллельным выделением кислорода из воды при потенциалах больше 1 В. Электроокисление платины происходит до ее оксида [3].

В наших работах [4, 5] показано, что определение платины с помощью инверсионной вольтамперометрии можно проводить, если осаждать платину в сплав с благородным металлом-активатором: медью, свинцом, ртутью и т. д. Предполагается, что в присутствии металлов-активаторов платина на поверхности электрода образует одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС) с этими металлами. При электроокислении осадка на вольтамперных зависимостях наблюдается несколько дополнительных максимумов, кроме максимумов электроокисления чистого металла-активатора, потенциалы которых связаны с селективным электроокислением электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС.

Авторами работ [4, 5] для определения платины с помощью инверсионной вольтамперометрии предложено использовать в качестве металла-активатора индий. Максимум электроокисления индия наблюдается при более высоких электроотрицательных потенциалах, чем максимум самопроизвольного электроокисления индия из ИМС с платиной. Это позволяет вводить в раствор большие концентрации ионов индия (III) и незначительные содержания ионов платины (II, IV). При больших содержаниях ионов индия (III) в анализируемом

растворе на стадии предварительного электролиза формируется модифицирующий слой индия с высокоразвитой активной поверхностью, на который ионы платины (II, IV) осаждаются с меньшим перенапряжением. Таким образом, селективное электроокисление электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС позволяет определять платину по этим анодным максимумам.

Тем не менее, до сих пор нет однозначного ответа на вопрос, осаждается ли платина на поверхность графитового электрода из разбавленных растворов без металла-активатора. После электроокисления всех ИМС необходимо изучить, остается ли платина на поверхности электрода или она окисляется совместно с индием (равномерное электроокисление сплава).

Целью работы было исследование поверхности электрода с помощью растровой электронной микроскопии в различные моменты съемки вольтамперной зависимости и установление природы анодных максимумов с применением метода инверсионной вольтамперометрии.

### Экспериментальная часть

В работе использовался вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) изготовлен по методике [6]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода после эксперимента проводили в условиях анодной поляризации в течение 60 с при 1,05 В. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 см<sup>3</sup>. Электроконцентрирование платины (IV) осуществляли в растворах 1 М HCl. Рабочие растворы платины (IV) готовили разбавлением стандартных образцов 1 М HCl. Все использовавшиеся реактивы были



марки «х. ч.» или «ос. ч.». Приготовление растворов осуществляли с использованием бидистиллированной воды. Измерения проводили при нормальных условиях. Съемку поверхности графитового электрода после проведения анодных процессов проводили с использованием растрового электронного микроскопа марки S-3400 N Hitachi (Япония) с разрешением 3 нм и при помощи энергодисперсионного спектрометра марки Bruker XFlash 4010.

#### Результаты и их обсуждение

В растворах 1 М HCl ионы индия (III) осаждаются на поверхность импрегнированного графитового электрода при потенциале электролиза  $E = -1,2$  В.

Максимум электроокисления индия на поверхности электрода наблюдается при потенциале  $-0,7$  В. Осадок индия на поверхности графитового электрода исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Для этого после электроосаждения индия из раствора 1 М HCl, при потенциале электролиза  $E = -1,2$  В в течение 200 секунд, ГЭ доставали из прибора, высушивали при комнатной температуре и проводили исследование поверхности с помощью растрового электронного микроскопа. Спектр поверхности ГЭ с осадком индия представлен на рис. 1. Из рисунка видно, что на поверхности ГЭ находится значительное количество хлора и индия, представленных несколькими характеристическими максимумами.

Затем на поверхность ГЭ электроосаждали платину из хлоридных растворов. После этого поверхность электрода исследовали с использованием растрового электронного микроскопа.

На рис. 2 приведен спектр излучения поверхности ГЭ с осадком платины. Как видно из рисунка, в спектре платина на электроде не зафиксирована, хотя с помощью инверсионной вольтамперометрии платина обнаружена. Это может быть связано с тем, что в осадке находилось недостаточное содержание платины, т. к. чувствительность микроскопа ниже вольтамперометрии.

Имеются в спектре максимумы и других элементов, которые входят в состав поверхности ГЭ как примесь. Этот факт указывает на то, что платина практически не осаждается на электрод без металлов-активаторов. Нами проведено исследование поверхности ГЭ после осаждения платины с помощью инверсионной вольтамперометрии. На поверхность графитового электрода с осадком платины проводили осаждение индия. Полученный осадок окислялся в области потенциалов от  $-0,3$  до  $+0,1$  В. На вольтамперной зависимости наблюдался анодный максимум селективного электроокисления индия из ИМС с платиной при потенциале  $-0,1$  В (рис. 3), но этот максимум был невысокой интенсивности. В работах [4, 5] установлено, что анодный максимум при потенциале  $-0,1$  В обусловлен селективным электроокислением индия из ИМС с платиной.

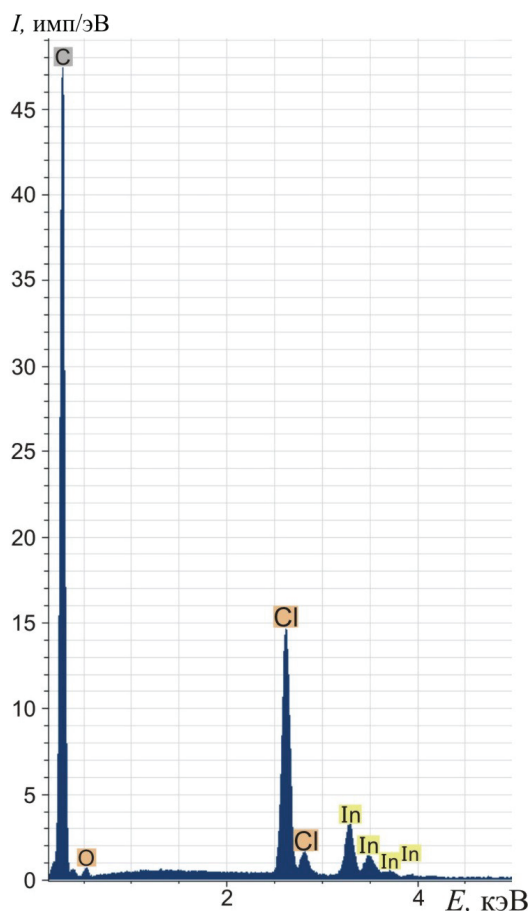


Рис. 1. Спектр поверхности графитового электрода с осадком индия

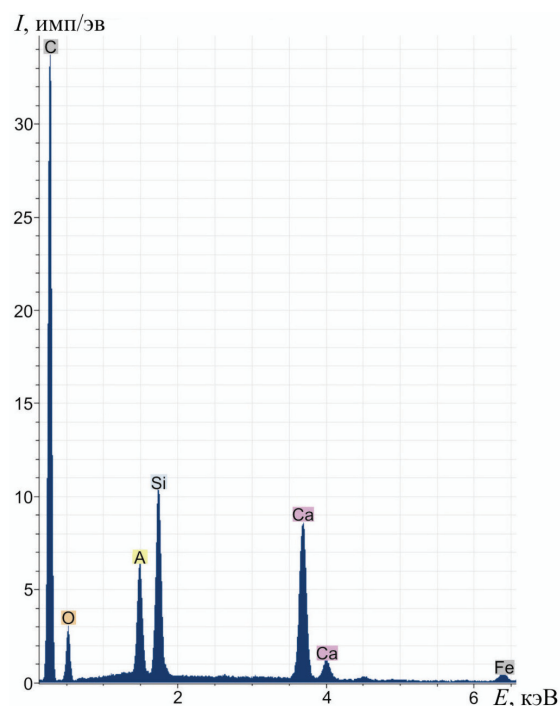
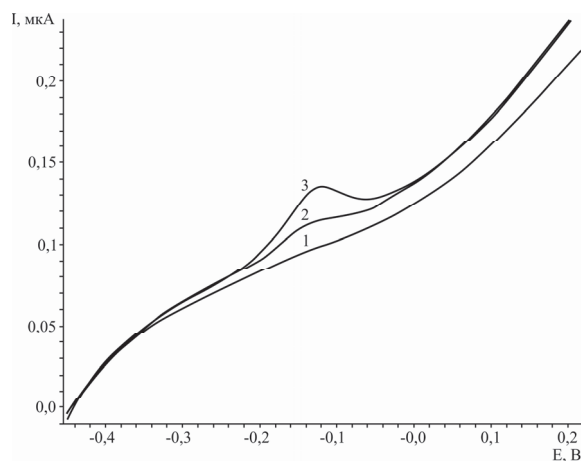
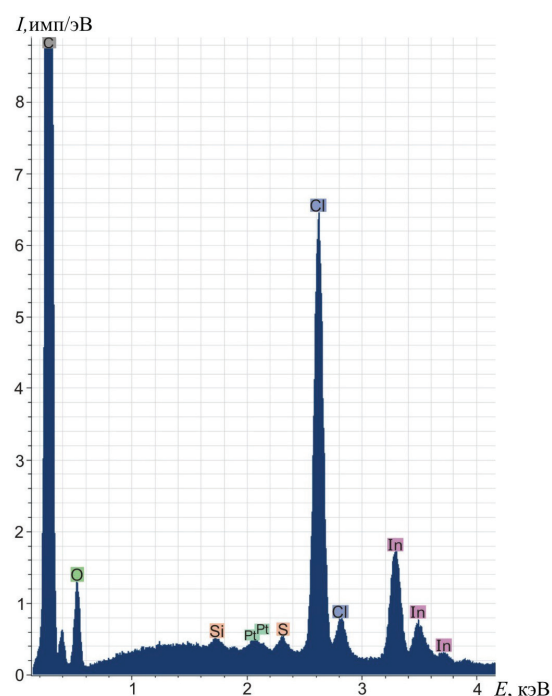


Рис. 2. Спектр поверхности графитового электрода с осадком платины



**Рис. 3.** Вольтамперные зависимости селективного электроокисления индия из состава ИМС с платиной на поверхности графитового электрода: 1 – фон 1 М НСl; 2 – концентрация платины (IV) 0,02 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – концентрация платины (IV) 0,04 мг/дм<sup>3</sup>

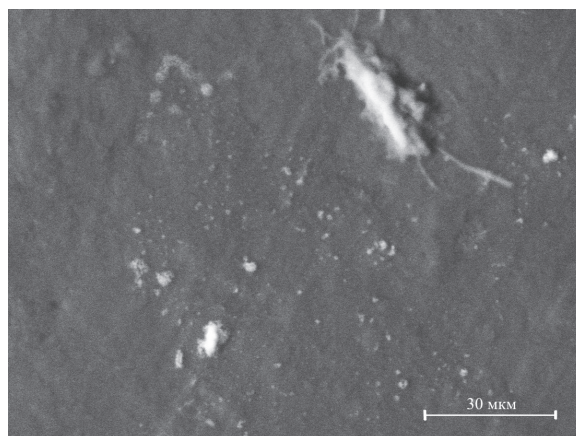
Эти опыты показали, что платина осаждается на поверхность графитового электрода, но выход по току относительно небольшой: ~ 24 %. Выход по току оценивали как ток окисления максимума индия из состава ИМС с платиной в описанном опыте и в опыте, когда осадок индий-платина осаждался в режиме *in situ*. Такое явление можно объяснить малой активной поверхностью ГЭ для электроосаждения платины и большим выходом по току процесса разложения воды с выделением водорода в сопутствующей реакции восстановления платины.



**Рис. 4.** Спектр поверхности графитового электрода с осадком индий-платина

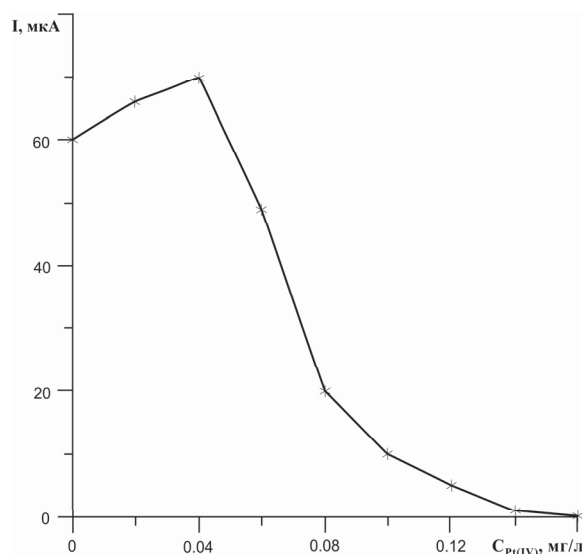
Затем проводили электроосаждение сплава индий-платина при потенциале  $-1,2$  В. Как и в предыдущем эксперименте, после электролиза в течение 200 с электрод извлекали, высушивали при комнатной температуре и проводили исследование поверхности с использованием растровой электронной микроскопии (рис. 4).

Как видно из рис. 4, на поверхности ГЭ находятся платина, индий и хлор. Установлено, что полученные осадки образуются на активных центрах поверхности графитового электрода, которые представляют собой различные царапины, неровности, шероховатости. Чем их больше, тем больше наблюдаемые токи электроокисления осадков при проведении инверсионной вольтамперометрии. На рис. 5 представлена фотография поверхности графитового электрода с осадком, содержащим индий и платину, полученным путем электроосаждения.



**Рис. 5.** Фотография поверхности графитового электрода с осадком индий-платина

Изучение величины тока электроокисления индия с поверхности ГЭ, осажженного совместно с платиной, показало следующую особенность: ток электроокисления чистого индия, который наблюдается при потенциале  $-0,7$  В, при добавлении ионов платины в раствор вначале возрастает, а затем экспоненциально уменьшается (рис. 6). Это можно объяснить следующим образом: при электроосаждении платины на поверхности ГЭ формируются активные центры, возрастает активная поверхность электрода и повышается количество электроосажденного индия, что приводит к увеличению тока при его окислении. При увеличении содержания платины в осадке на поверхности электрода достигается такое соотношение платины и индия, что становится возможным образование ИМС, и ток электроокисления чистого индия уменьшается. На вольтамперных зависимостях появляются дополнительные максимумы, обусловленные селективным электроокислением индия из ИМС. Эти максимумы достаточно хорошо описаны в наших работах [4, 5].



**Рис. 6.** Зависимость тока электроокисления индия в осадке индий-платина на поверхности графитового электрода: концентрация ионов индия (III) в растворе 0,5 г/дм<sup>3</sup>

Нами были проведены исследования для изучения поведения платины при изменении потенциалов электроокисления индия из ИМС. Для этого осадок платина-индий окисляли до потенциала +0,1 В, когда весь индий удаляется с поверхности электрода. Затем электрод обмывался дистиллированной водой и вносился в раствор, где находились ионы индия (III). На имеющихся центрах платины проводили электроконцентрирование индия. Затем

осадок окисляли. На вольтамперной зависимости наблюдали максимумы электроокисления индия из ИМС с платиной. Это свидетельствует о том, что при потенциалах селективного электроокисления индия платина на поверхности ГЭ не окисляется.

#### Выводы

1. Посредством метода растровой электронной микроскопии изучены электролитический осадок индия, платины и сплав индий-платина на поверхности графитовых электродов после инверсионной вольтамперометрии.
2. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что сплав индий-платина на поверхности графитового электрода представлен индием, платиной и хлором. Платину на поверхности графитового электрода с применением растровой электронной спектроскопии обнаружить не удалось, т. к. без металла-активатора платина на поверхность графитового электрода осаждается в очень незначительных количествах.
3. При анодном окислении осадка индий-платина на вольтамперных зависимостях наблюдаются анодные максимумы, обусловленные селективным электроокислением индия из интерметаллических соединений с платиной.
4. Платина остается на поверхности электрода и может быть окислена на электроде при потенциалах очистки электрода более 1 В.

*Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», № 5.4730.2011.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–838.
2. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – № 10. – С. 1980–1983.
3. Чемоданов А.Н., Колотыркин Я.М., Дембровский М.А. Исследование процесса растворения платины в кислых электролитах при различных поляризациях с применением радиохимического метода // Электрохимия. – 1970. – Т. 6. – № 4. – С. 460–465.
4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
5. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt–In alloy phases // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 2455–2458.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.

*Поступила 05.02.2013 г.*

УДК 661.84:66.091

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Н. Аврамчик, Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, К.А. Болгару\*

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

\*Томский политехнический университет

E-mail: liudnik@yandex.ru

В системе кальций–азот проведены термодинамические расчеты адиабатических температур ( $T_{ад}$ ) и состава продуктов взаимодействия в зависимости от давления азота и количества введенной в исходную смесь добавки нитрида кальция. Показано, что  $T_{ад}$  ограничена диссоциацией нитрида кальция. Рост давления, подавляя диссоциацию, повышает расчетную температуру. Экспериментально изучены зависимости скорости горения и усвоения азота кальцием от давления азота и формы исходного кальция (стружка, гранулы). Установлено, что стружка кальция является более активным исходным компонентом, чем гранулы. Конечный продукт формируется в виде слитка при давлении азота не менее 4 МПа при сжигании стружки и 6 МПа – при сжигании гранул кальция.

### Ключевые слова:

Нитрид кальция, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, адиабатическая температура, равновесный состав, скорость горения.

### Key words:

Calcium nitride, self-propagating high-temperature synthesis, adiabatic temperature, equilibrium composition, combustion speed.

Нитрид кальция – типичная соль с ионным типом связи [1]. Его используют как компонент нитридной керамики функционального назначения [2]. Нитрид кальция применяется также в качестве нитридирующей добавки, которая одновременно играет роль восстановителя. В этом качестве  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  представляет интерес для синтеза тугоплавких нитридов и может быть использован в химической технологии производства как нитридов переходных металлов, так и нитридного ядерного топлива. Высокая теплота образования  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  из элементов (431,8 кДж/моль) позволяет получать его сжиганием кальция в газообразном азоте (метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – СВС). Исходные компоненты для процесса СВС не относятся ни к дорогим, ни к дефицитным. Так, металлический кальций широко используется как восстановитель при получении металлов для атомной техники, РЗЭ и переходных металлов с высоким сродством к кислороду [3, 4]. Однако закономерности синтеза  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  в режиме СВС не исследованы.

Цель работы – получение  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  СВС-методом, определение зависимости скорости горения и усвоения азота от давления  $\text{N}_2$  и формы исходного кальция (стружка, гранулы).

Эксперименты проведены в толстостенном химическом реакторе (рис. 1), известном как «бомба постоянного давления Б150» [5]. Его конструкция позволяет изучать процессы горения при давлении газовой среды до  $P=15$  МПа.

Исходные компоненты – кальций металлический ТУ 95-824-88 в форме стружки либо круглых гранул, диаметр которых 0,5...1,0 мм, газ азот ГОСТ 9293-74. Исследования проведены на прессованных цилиндрических образцах диаметром  $\varnothing=20$  мм, высотой  $h=28...35$  мм. Стружка кальция

прессовалась до относительной плотности 51...59 %, гранулы – до относительной плотности 77...84 %. Образцы с меньшей плотностью не обладали достаточной механической прочностью и поэтому не использовались. Степень азотирования ( $\eta$ ) рассчитывалась по привесу образцов после сгорания. Состав фаз определяли на дифрактометре ДРОН-УМ1, излучение  $\text{CoK}_\alpha$ .

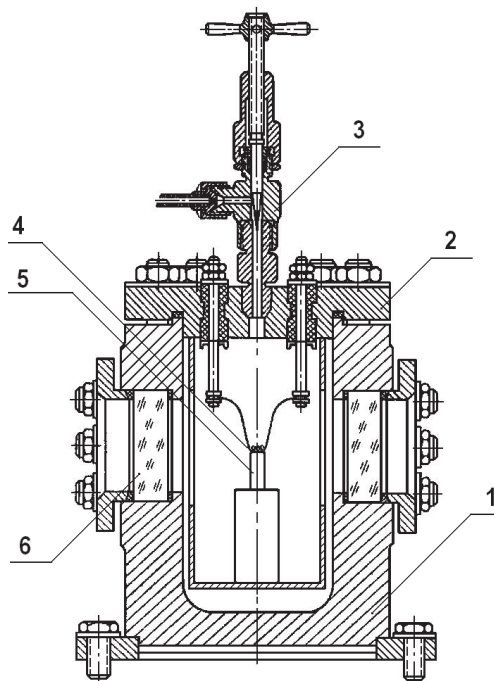


Рис. 1. Бомба постоянного давления Б150: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – вентиль газовой магистрали; 4 – поджигающая электроспираль; 5 – цилиндрический образец; 6 – окно



Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения ( $T_{ад}$ ) и равновесного состава продуктов синтеза при  $T_{ад}$  были выполнены с использованием программного комплекса ТЕРРА [6].

Расчет адиабатической температуры процесса важен для понимания возможности его осуществления в режиме СВС. Из практики работы известно, что, как правило, реализовать процесс СВС можно, если  $T_{ад} > 2000$  К. Расчеты показали, что  $T_{ад}$  горения Ca в  $N_2$  ограничена температурой диссоциации  $Ca_3N_2$  на элементы и превышает 2000 К при величинах давления  $P \geq 0,3$  МПа. Повышение давления подавляет диссоциацию, что приводит к росту  $T_{ад}$ . Введение конечного продукта снижает термичность процесса, что также уменьшает диссоциацию  $Ca_3N_2$ . При этом  $T_{ад}$  остается выше 2000 К вплоть до степени разбавления 40 % (рис. 2).

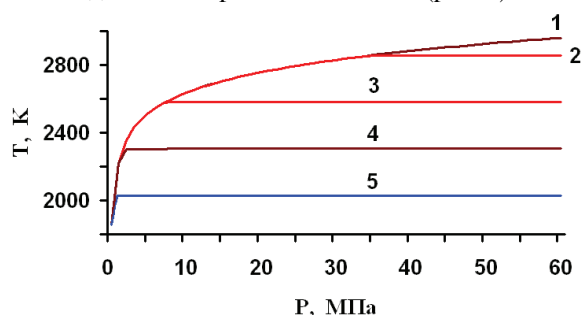


Рис. 2. Расчетная  $T_{ад}$  горения составов  $(1-x)(3Ca+N_2)+xCa_3N_2$  в зависимости от давления и от степени разбавления: 1)  $x=0$ ; 2)  $x=0,1$ ; 3)  $x=0,2$ ; 4)  $x=0,3$ ; 5)  $x=0,4$ .

Расчетные значения температур указывают на принципиальную возможность осуществления процесса СВС даже при некотором разбавлении кальция его нитридом. Однако и стружка, и гранулы кальция являются грубодисперсными компонентами, что приводит к торможению азотирования из-за диффузионных затруднений транспорта азота через слой продукта. Поэтому при изучении на практике процесса азотирования кальция в режиме горения разбавление реакционной смеси продуктом реакции не применялось. Экспериментально установлено, что стружка кальция является более активным исходным компонентом, чем гранулы.

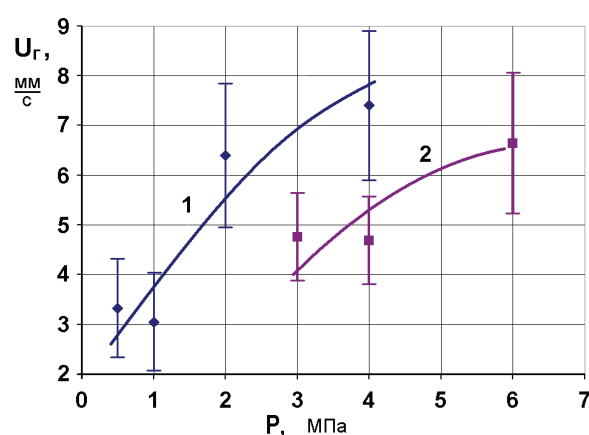


Рис. 3. Средняя скорость горения ( $U$ ) и степень азотирования ( $\eta$ ) при горении Ca в  $N_2$ : 1 – стружка; 2 – гранулы кальция

Устойчивое горение стружки кальция в азоте начинается при давлении  $P \geq 0,5$  МПа, в то время как для гранул необходимо давление  $P \geq 3$  МПа. Рост скорости горения при росте давления хорошо коррелирует с увеличением степени азотирования (рис. 3).

Температура плавления  $Ca_3N_2$  равна 1468 К [7]. Установлено, что при давлении азота менее 3 МПа конечный продукт в виде слитка не формируется, что указывает на недостаточно высокую температуру горения в этих условиях. Причинами невысокой  $T_f$  являются неполная степень азотирования при указанных давлениях и теплопотери. Хорошо сформированный в процессе СВС слиток продукта получен при давлениях  $P \geq 4$  МПа для стружки и  $P \geq 6$  МПа для гранул кальция.

Вопрос о скорости протекания процесса гидролиза  $Ca_3N_2$  на воздухе представляет практический интерес. Слитки конечного продукта измельчались вручную в фарфоровой ступке до консистенции порошка в течение 5 мин. Затем проводили съемки на рентгеновском дифрактометре. Экспериментальные данные по изменению фазового состава порошка полученного продукта в зависимости от времени приведены на рис. 4.

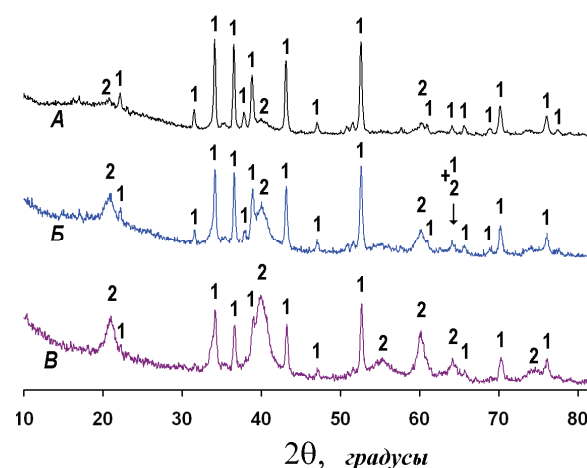


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм продукта сгорания Ca в  $N_2$ . Съемки после синтеза: А – через 5 мин.; Б – через 1 ч; В – через 2 ч. Рефлексы: 1 –  $Ca_3N_2$ ; 2 –  $Ca(OH)_2$



Из рисунка видно, что рефлексы на рентгенограммах относятся только к двум фазам:  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Доля последней с течением времени увеличивается. Но даже на первой рентгенограмме (А), съемки которой сделаны сразу после измельчения, явно видны рефлексы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Рефлексов металлического кальция не выявлено. Это указывает на тот факт, что время измельчения продукта при комнатной температуре и обычной влажности воздуха оказывается достаточным для взаимодействия непрореагировавшего в процессе СВС кальция с атмосферной влагой и образования из него гидроксида. Из приведенных данных следует, что контакт полученного продукта с воздухом должен быть исключен. Учитывая высокую скорость процесса взаимодействия  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  с атмосферной вла-

гой, работы с ним следует проводить в сухих перчаточных боксах.

#### Выводы

1. Сжиганием в азоте металлического кальция получен  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  как из стружки, так и из гранул кальция.
2. Устойчивое горение стружки кальция в азоте начинается при давлении  $P_{\text{N}_2} \geq 0,5$  МПа, в то время как для гранул необходимо давление азота  $P_{\text{N}_2} \geq 3$  МПа.
3. Слиток продукта формируется при давлении  $P_{\text{N}_2} \geq 4$  МПа при сжигании стружки кальция и  $P_{\text{N}_2} \geq 6$  МПа при сжигании гранул, при этом степень азотирования составляет около 80 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00962а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 378 с.
2. Пальгуев С.Ф., Лесунова Р.П., Бурмакин Е.И., Коровенкова Е.С. Электрохимические свойства нитридных фаз в системах  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca}_3\text{N}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Ca}_3\text{N}_2$  // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 812–816.
3. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.
4. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: в 3 кн. Кн. 1 / Коровин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М. и др. / под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСиС, 1996. – 376 с.
5. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 227 с.
6. Трусев Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: Матер. III Междунар. симп. – Алматы: Изд-во Казахского национального ун-та, 2005. – С. 52–57.
7. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 1280 с.

*Поступила: 29.12.2012 г.*

## МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАРБОНАТА ЛИТИЯ

В.П. Исупов, Н.В. Еремина, Н.В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

Исследовано изменение структурно-морфологических и дисперсных характеристик карбоната лития после его механической активации в планетарном активаторе АГО-2. Показано, что активация приводит к возрастанию удельной поверхности твердого тела, уменьшению размера кристаллитов, изменению распределения частиц по размерам. Нагревание механически активированного карбоната лития сопровождается уменьшением ширины рефлексов, что свидетельствует о процессах кристаллизации карбоната лития. Полученные данные представляют интерес для понимания процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов.

**Ключевые слова:**

Карбонат лития, механическая активация.

**Key words:**

Lithium carbonate, mechanical activation.

Карбонат лития используется при механохимическом синтезе сложных литийсодержащих оксидов: ниобата лития [1], алюмината лития [2], феррита лития [3] и т. д. Традиционный вариант этого метода синтеза заключается в механической активации смеси реагентов, один из которых – карбонат лития, с последующей термической обработкой механически активированной смеси. Несмотря на столь широкое использование процессов активации карбоната лития для синтеза литийсодержащих оксидов, поведение при активации этого соединения изучено достаточно слабо. Исследование механической активации индивидуального соединения полезно для понимания процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов и является целью настоящей работы.

В работе использовали карбонат лития марки ч. (ТУ 6-09-3728-83) производства ЗАО «Редких металлов» г. Новосибирска. Механическая активация карбоната лития проводилась в планетарной центробежной мельнице АГО-2, на воздухе, в стальных барабанах объемом 200 мл, при ускорении 40g в течение 1, 5 и 10 мин. Для времени 5 и 10 мин активация проводилась дискретно – по 2,5 мин, с перерывом. Для активации использовали стальные шары с диаметром 5 мм, отношение массы вещества к массе шаров 1:20.

Исходный и механически активированный карбонат лития исследовались методами РФА, ИК, РФА in situ, измерения удельной поверхности и распределения частиц по размерам. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, на воздухе, в диапазоне  $2\theta=10\ldots60^\circ$  со скоростью 2 град/мин. Для рентгенофазового анализа in situ использовали дифрактометр Bruker D8 Advance (Германия) с высокотемпературной камерой НТК 1200 N, в кюветах из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, на воздухе, в диапазоне  $2\theta=10\ldots60^\circ$ . ИК-спектры снимали на приборе Tensor 27. Удельную поверхность оценивали по адсорбции-десорбции ар-

гона. Для измерения дисперсности гидроксида алюминия и продуктов его взаимодействия с карбонатом лития использовали лазерный измеритель дисперсности частиц «Микросайзер-201А», в качестве дисперсионной среды использовали этиловый спирт. Оценка ОКР и микродеформаций осуществлялась с использованием программы Topas V4.2.

Исходный карбонат лития имеет достаточно невысокую удельную поверхность ( $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и состоит из частиц, размер которых варьируется от 2 до 100 мкм (рис. 1, 2).

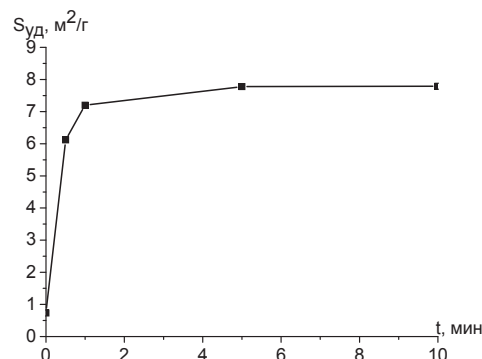


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности карбоната лития от времени его механической активации

Механическая активация карбоната лития в течение 0,5 мин сопровождается существенным увеличением удельной поверхности карбоната лития и резким изменением его дисперсного состава: происходит практически полное исчезновение частиц с размерами более 66 мкм, увеличение содержания фракции с размерами частиц менее 5 и от 20 до 30 мкм. Увеличение времени активации до 1 мин сопровождается небольшим возрастанием удельной поверхности и относительно слабо сказывается на кривой распределения частиц по размерам. Последующее увеличение времени активации до 5 и 10 мин приводит к выходу удельной поверхности на плато.

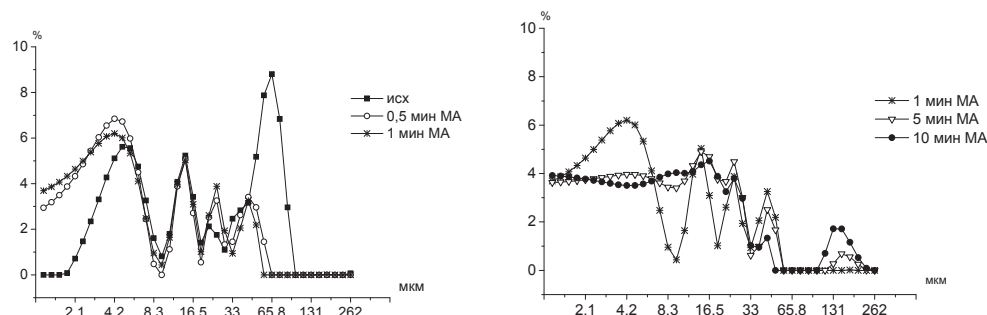


Рис. 2. Изменение дисперсности карбоната лития при различном времени механической обработки

На кривой распределения частиц по размерам наблюдается существенное снижение доли мелких частиц с размерами менее 7 мкм, а также наблюдается появление крупных агрегатов с размерами частиц от 110 до 230 мкм. Данные изменения в дисперсности частиц можно интерпретировать как процессы агрегирования мелких частиц.

Средний размер частиц  $D$  в исходном карбонате лития, определенный из удельной поверхности по формуле  $D=6/\rho S$ , где  $\rho$  – плотность карбоната ( $2,11 \text{ г/см}^3$ );  $S$  – удельная поверхность ( $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ), составляет  $D=6/2,11 \cdot 0,7=4 \text{ мкм}$ . При активации в течение 10 мин средний размер частиц, определенный из удельной поверхности, уменьшается до  $0,46 \text{ мкм}$ . Сравнение размеров частиц, определенных из удельной поверхности, с размерами частиц, полученными из данных по лазерному светорассеянию, говорит о том, что исходный карбонат лития и продукты его активации состоят из достаточно крупных агрегатов более мелких частиц.

Механическая обработка приводит к изменению не только удельной поверхности и размера агрегатов частиц, но и профиля рефлексов на рентгенограммах, что может быть связано с изменением величин ОКР и микродеформаций (рис. 3).

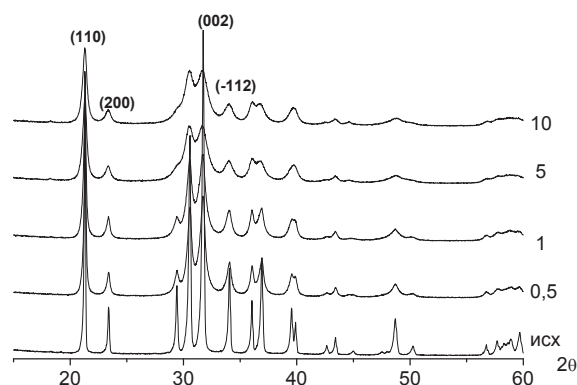


Рис. 3. Изменение рентгенограмм карбоната лития при механической активации

Активация в течение непродолжительного времени (0,5 мин) приводит к существенному (на порядок) снижению величины ОКР (рис. 4).

Дальнейшее увеличение времени механической обработки практически не меняет значения ОКР. Механическая активация карбоната лития сопро-

вождается существенным увеличением микродеформаций. Наибольшее изменение микродеформации происходит на начальных этапах активации карбоната лития.

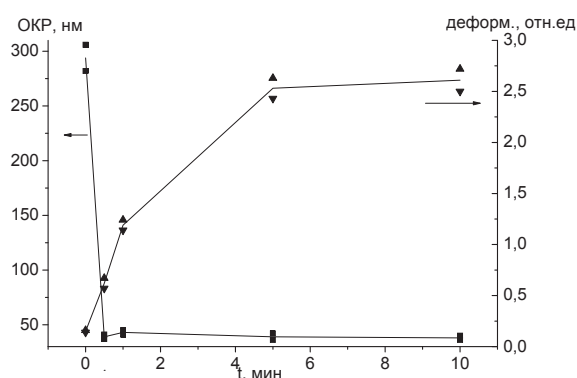


Рис. 4. Изменение ОКР и микродеформаций карбоната лития при различном времени механической обработки

Активация относительно слабо влияет на положение и форму полос в ИК-спектрах карбоната лития, относящихся к валентным колебаниям связи С–О карбонатной группы (рис. 5). Это свидетельствует о достаточно слабом возмущении карбонат-ионов в процессе механической обработки.

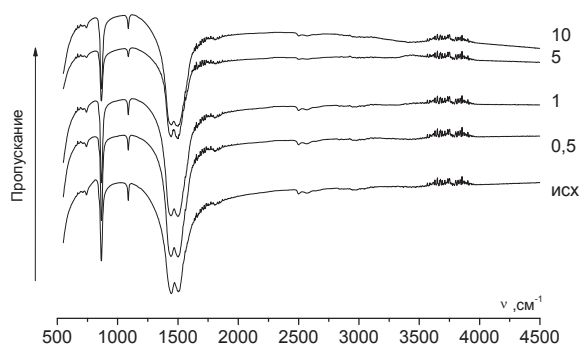
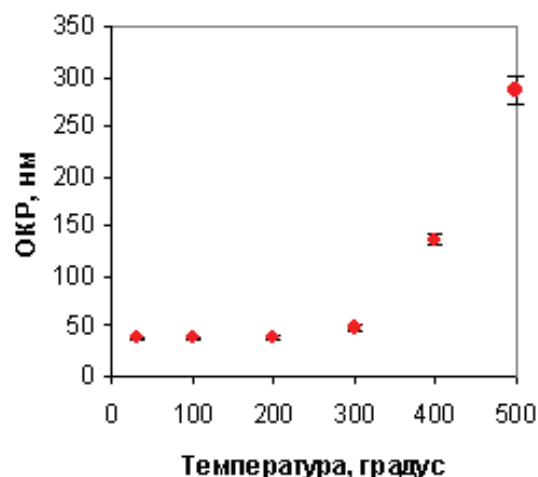


Рис. 5. ИК-спектры исходного карбоната лития и продуктов его механической активации

Как отмечалось выше, процесс механохимического синтеза сложных оксидов включает в себя термическую обработку механически активированных смесей реагентов, один из которых карбонат лития. Поэтому представляет интерес исследование процессов, происходящих при термической

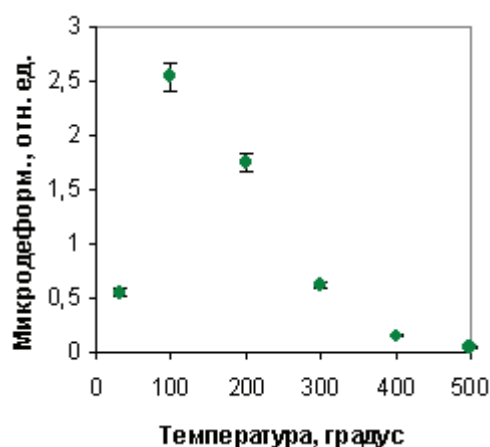
обработке механически активированного карбоната лития. Для эксперимента был использован образец, полученный при активации карбоната лития в течение 10 мин. В качестве метода исследования был использован рентгенофазовый анализ *in situ*. Образец нагревался со скоростью 10 град/мин. до температуры измерения, во время измерения температура образца поддерживалась постоянной. Анализ рентгенограмм *in situ* свидетельствует о том, что повышение температуры отжига приводит к монотонному и достаточно существенному возрастанию величины ОКР, что свидетельствует о процессах кристаллизации твердого тела (рис. 6). Поведение микродеформаций при отжиге качественным образом отличается от изменения ОКР. Возрастание температуры отжига до 100 °С приводит к увеличению микродеформаций, последующее повышение температуры сопровождается снижением этой величины, что также говорит о процессах кристаллизации твердой фазы (рис. 7).



**Рис. 6.** Зависимость ОКР механически активированного карбоната лития от температуры термической обработки

Полученные данные позволяют предполагать следующую картину, происходящую при механиче-

ской активации карбоната лития и термической обработке продуктов активации. При механической активации происходит диспергирование твердого тела и образование агрегатов микронных размеров, содержащих субмикронные частицы карбоната лития. Механическая обработка приводит также к уменьшению размера кристаллитов и увеличению величины микродеформации. Нагревание механически активированного карбоната лития приводит к отжигу дефектной структуры твердого тела: увеличению размера ОКР во всем исследованном температурном интервале (до 500 °С), а также к снижению величины микродеформации при температурах отжига выше 300 °С. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования процессов, происходящих при механохимическом синтезе сложных оксидов.



**Рис. 7.** Зависимость микродеформации механически активированного карбоната лития от температуры термической обработки

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2012–2013 гг.», междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 123, проекта ОХНМ № 5.7.8.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gusev A.A., Isupov V.P., Avvakumov E.G. Mechanochemical synthesis of lithium niobate doped copper oxide // KONA, Powder and particle journal. – 2012. – P. 236.
- Способ получения гамма-моноалюмината лития: пат. 2347749 Рос. Федерация. № 2007130969/15; заявл. 13.08.07; опубл. 27.02.09, Бюл. № 6.
- Widatallah H.M., Berry F.J. The influence of mechanical milling and subsequent calcination on the formation of lithium ferrites // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 164 (2). – P. 230–236.

*Поступила 14.12.2012 г.*

УДК 66.097

## МОНИТОРИНГ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ АЧИНСКОГО НПЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

А.Г. Каракулов, Е.С. Шарова\*, Э.Д. Иванчина\*, А.Я. Сваровский\*\*, Д.А. Кульбов

ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании»

\*Томский политехнический университет

\*\*Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

E-mail: anatoleast@mail.ru; sharova@sibmail.com

*Проведены исследования основных показателей работы промышленной установки каталитического риформинга бензинов с учетом типа сырья, марки используемого катализатора и технологических особенностей производства в разных сырьевых циклах. Показана необходимость проведения непрерывного мониторинга промышленных установок с использованием компьютерных систем. Это позволяет выдавать рекомендации по оптимизации режимов работы, тем самым повышая эффективность производства бензинов.*

### Ключевые слова:

Риформинг, катализатор, кокс, дифференциально-термический анализ, математическое моделирование, компьютерные моделирующие системы.

### Key words:

Reforming, catalyst, coke, differential-thermal analysis, mathematical modeling, computer modeling systems.

Процесс каталитического риформинга с неподвижным зернистым слоем катализатора в настоящее время является одним из важнейших промышленных процессов при производстве высокооктанового компонента автомобильного бензина, и трудно найти завод, технология переработки нефти на котором не предусматривала бы каталитического риформирования.

Повышение уровня эксплуатации этого процесса влечет за собой снижение себестоимости продукции, выпускаемой на промышленных установках. Решение этой задачи осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования реакторных и теплообменных аппаратов, а также реконструкции существующих схем [1]. При этом остается проблема снижения дезактивации катализаторов, которая может быть решена в основном за счет увеличения стабильности их работы при эксплуатации. Объективная оценка стабильности работы платинового контакта обеспечивается путем непрерывного мониторинга работы установки. В последние годы для решения поставленных задач используется метод математического моделирования с применением технологических моделирующих систем. Программно реализованная методика компьютерного мониторинга и прогнозирования работы установок каталитического риформинга позволяет провести исследования основных показателей работы установок с учетом типа сырья, марки используемого катализатора и технологических особенностей производства [2].

На Ачинском нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) установка каталитического риформинга является одним из самых значимых объектов. Стабильность работы данной установки определяет производительность установок изомеризации, гидроочистки дизельного топлива и газодифракционной установки. Таким образом, цель работы заключается в оценке эффективности эксплуатации

Pt-Re-катализатора на Ачинском НПЗ. Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

- с использованием компьютерной моделирующей системы провести мониторинг работы установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ;
- на основании полученных результатов выполнить оценку эффективности эксплуатации катализатора в разных сырьевых циклах и дать рекомендации по оптимизации промышленного процесса.

Для реализации поставленных задач была использована компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора» (рис. 1), разработанная на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ. Данная система обеспечивает выполнение следующих функций:

- автоматизированная обработка результатов хроматографического анализа и перевод их в цифровой формат;
- расчет основных показателей качества целевого продукта (октановое число и выход);
- расчет основных эксплуатационных характеристик катализатора (скорость дезактивации, а также текущую и оптимальную активности), позволяющий выполнить оценку эффективности эксплуатации катализатора риформинга;
- исследование влияния состава сырья на выход и качество получаемого продукта;
- мониторинг работы установки и выдача рекомендации по оптимальному ведению процесса.

Возможность адекватного расчета большого количества показателей работы промышленного процесса обусловлена тем, что математическая модель процесса каталитического риформинга бензинов, положенная в основу компьютерной моделирующей системы, учитывает физико-химические закономерности превращения углеводородов реакционной смеси и дезактивацию катализатора.



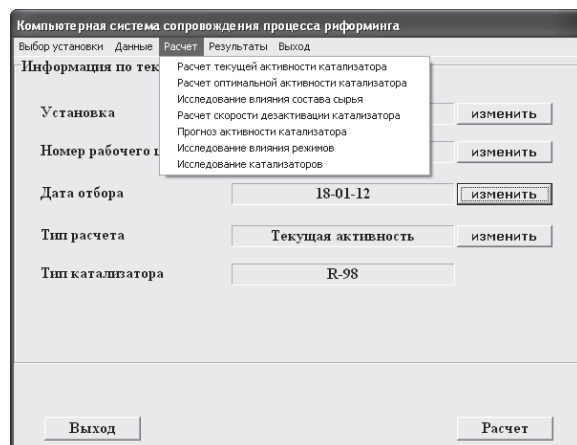


Рис. 1. Основное активное окно компьютерной моделирующей системы «Контроль работы катализатора»

Установка каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ работает на Pt-Re-катализаторе R-98 четвертый сырьевой цикл. Для оценки стабильности катализатора проведен анализ работы четырех рабочих циклов при сопоставимом объеме переработанного сырья (рис. 2).

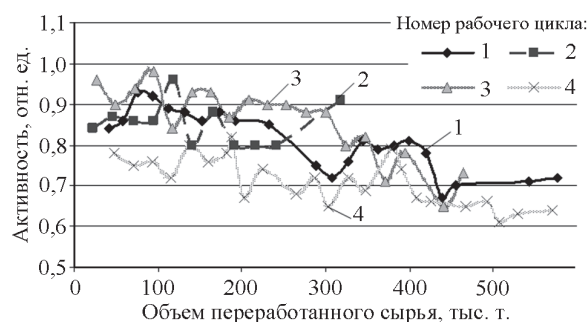


Рис. 2. Зависимость текущей активности катализатора от объема переработанного сырья для разных сырьевых циклов

Катализатор в каждом из четырех рабочих циклов сохраняет достаточно высокую активность. Эффективность первого цикла обусловлена работой установки на свежем катализаторе. Второй цикл работы был относительно коротким (9 мес.). Это объясняется неудачно проведенной регенерацией в августе 2009 г. В этом цикле наблюдалось значительное уменьшение температурных перепадов по реакторам с 74,8 до 50,1 °С, что объясняется снижением металлических и увеличением кислотных функций катализатора. Следствием этого явилось повышение коксообразования на поверхности катализатора (таблица).

Непрерывный мониторинг промышленной установки в третьем и четвертом рабочих циклах с использованием компьютерной моделирующей системы позволил анализировать режимы работы установки каталитического риформинга, выдавать в процессе работы рекомендации по их оптимизации, тем самым повысить эффективность производства на 5 %.

Таким образом, третий и четвертый циклы характеризуются относительно равномерными режимами работы установки по температуре и нагрузке

по сырью. Поддержание активности катализатора на уровне, близком к оптимальному, позволило снизить коксообразование, повысить температурные перепады в реакторах, увеличить октановое число продукта на 2–3 пункта и стабилизировать выход риформата (рис. 3, 4). Это стало возможным с применением непрерывного мониторинга работы промышленной установки.

Таким образом, системный анализ эффективности промышленной эксплуатации установки с помощью компьютерной моделирующей системы, внедренной на заводе, позволяет обеспечить контроль и оптимизацию режимных параметров.

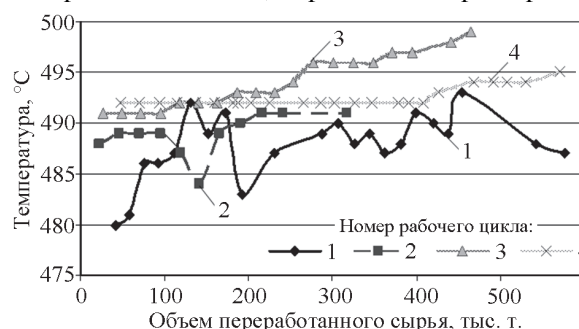


Рис. 3. Изменение температуры ввода сырья от объема переработанного сырья для разных сырьевых циклов

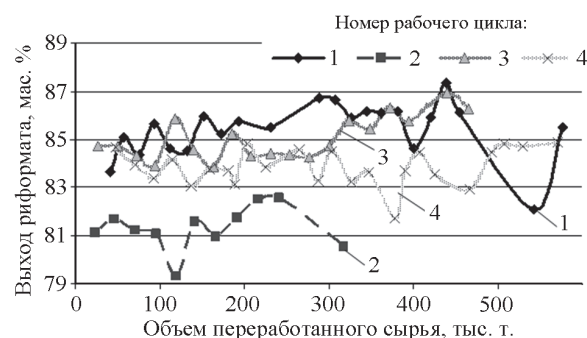


Рис. 4. Изменение расхода сырья на установку от объема переработанного сырья для разных сырьевых циклов

Таблица. Усредненные результаты мониторинга работы промышленной установки

| Технологические параметры            | Рабочий цикл |        |        |       |
|--------------------------------------|--------------|--------|--------|-------|
|                                      | 1            | 2      | 3      | 4     |
| Объем переработанного сырья, тыс. т. | 230,76       |        |        |       |
| Активность катализатора, отн. ед.    | 0,85         | 0,80   | 0,90   | 0,74  |
| Число крекинга                       | 1,90         | 2,80   | 1,50   | 2,90  |
| Концентрация водорода в ВСГ, %       | 81,90        | 79,40  | 74,80  | 80,10 |
| Выход водорода, %                    | 2,08         | 1,75   | 2,10   | 1,93  |
| Температура входа, °С                | 487          | 491    | 493    | 492   |
| Расход сырья, м³/ч                   | 161,1        | 199,4  | 180,0  | 175,0 |
| Пар/(Нафт+Аром) в сырье              | 1,09         | 1,00   | 1,00   | 0,92  |
| н-Пар/и-Пар в сырье                  | 0,96         | 1,02   | 1,10   | 1,10  |
| Кратность циркуляции, м³/м³          | 1299,0       | 1087,8 | 1100,0 | 938,9 |
| Степень изомеризации                 | 50           | 66     | 70     | 74    |
| Степень ароматизации                 | 16,27        | 14,19  | 20,70  | 16,68 |
| Ароматика, мас. %                    | 57,35        | 57,62  | 64,80  | 62,52 |
| Кокс, мас. %                         | 2,23         | 2,91   | 2,71   | 1,55  |
| Октановое число                      | 93,4         | 92,5   | 95,4   | 94,3  |
| Перепад температур, °С               | 74,8         | 50,1   | 65,0   | 64,0  |
| Выход риформата, мас. %              | 85,51        | 82,55  | 84,41  | 83,82 |

Так как низкое содержание водорода в циркулирующем газе не позволяет эксплуатировать каталитическую систему риформинга при пониженном давлении, то в третьем рабочем цикле для частичного гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, являющихся предшественниками кокса, давление в системе рекомендовано было поддерживать в интервале от 2,5 до 2,7 МПа при содержании водорода в водородсодержащем газе (ВСГ) от 80 до 75 об. %. При повышенном давлении катализатор обладает достаточно высокой селективностью (рис. 5).



**Рис. 5.** Изменение выхода стабильного катализата в зависимости от объема переработанного сырья для разных сырьевых циклов

В первом и третьем рабочих циклах наблюдается высокая селективность катализатора (84...85 мас. %), во втором цикле вследствие неудачно проведенной регенерации селективность процесса снизилась

до 81...82 мас. %. Четвертый цикл работы также показывает достаточно высокую селективность: 83...85 мас. %. Также от цикла к циклу становится заметной общая тенденция снижения активности катализатора, которая связана с процессом старения Pt-Re-контакта.

#### Выводы

1. С использованием компьютерной моделирующей системы «Контроль работы катализатора» проведен мониторинг работы установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ. Нарушение режима регенерации во втором цикле привело к уменьшению температурных перепадов по реакторам с 74,8 до 50,1 °С, увеличению коксообразования (0,7...1,5 мас. %), а также к снижению октанового числа (в среднем на 1 пункт) и выхода (2...3 мас. %) целевого продукта.
2. Непрерывный мониторинг работы промышленной установки в третьем и четвертом рабочих циклах с корректировкой технологических режимов относительно оптимального обеспечил повышение эффективности производства в целом на 5 %.
3. Поддержание активности катализатора на уровне, близком к оптимальному, позволило снизить коксообразование, повысить температурные перепады в реакторах, увеличить октановое число продукта на 2–3 пункта и стабилизировать выход риформата.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 92 с.
2. Костенко А.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ясюкевич О.М. Мониторинг установки ЛЧ-35–11/1000 с использованием компьютерной системы контроля работы катализаторов риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 4. – С. 13–16.
3. Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Дементьев А.Ю. Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35–11/1000 методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 12. – С. 3–5.
4. Слинко М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. – 488 с.

Поступила 26.06.2012 г.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПОДАЧИ ХЛОРОВОДОРОДА В РЕАКТОРЫ РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ УЧЕТА КОКСОНАКОПЛЕНИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ

С.А. Фалеев, И.К. Занин, Э.Д. Иванчина\*, Е.С. Шарова\*, В.И. Продан\*

ООО «КИНЕФ», г. Кириши

\*Томский политехнический университет

E-mail: sharova@sibmail.com; r.stine@mail.ru

Детально изучено действие хлорсодержащих соединений на активность и селективность катализатора процесса риформинга бензинов. Предложена методика, которая учитывает одновременное влияние различных факторов на содержание хлоридов на поверхности катализатора – мольного соотношения  $H_2O : HCl$ , коксонакопления, температуры процесса в течение сырьевого цикла.

### Ключевые слова:

Математическое моделирование, платиновый катализатор, риформинг, активность, кокс.

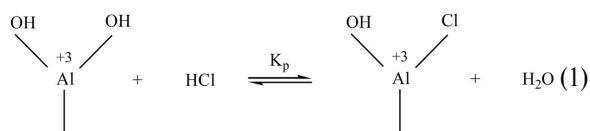
### Key words:

Mathematical modeling, platinum catalyst, reforming, activity, coke.

Оптимизация качества моторных топлив обусловлена необходимостью разработки экономически и технически обоснованных способов их приготовления, обеспечивающих минимальные затраты на их производство. Эффективность процесса приготовления может быть во многом улучшена за счет оптимизации технологического режима, прежде всего за счет поддержания оптимальной активности Pt-Re-катализатора в ходе его эксплуатации. Основными управляющими параметрами процесса каталитического риформинга бензинов, с помощью которых можно влиять на активность катализатора во время сырьевого цикла, являются температура и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического компонента. Хлориды, адсорбируясь на поверхности катализатора, увеличивают активность его кислотных центров, что способствует увеличению скорости целевых и побочных реакций риформинга. При этом существует некоторое оптимальное количество хлоридов на поверхности катализатора, при котором достигается наибольшая селективность и качество целевого продукта. Количество хлорсодержащих соединений на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов и зависит от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционном объеме, от температуры в слое катализатора [1, 2], а также от степени дезактивации каталитической поверхности вследствие коксообразования, отравления и старения катализатора.

Целью данной работы является разработка методики оптимальной подачи хлороводорода в реакторы риформинга в течение сырьевого цикла с учетом как непостоянства состава углеводородного сырья, так и изменения поверхности катализатора вследствие коксонакопления.

Для увеличения активности кислотных центров катализаторов риформинга применяют хлорирование, которое приводит к замещению поверхностных гидроксильных групп на хлориды:



Опыт промышленной эксплуатации установок каталитического риформинга показал, что недостаток хлоридов приводит к снижению активности катализатора в важных реакциях изомеризации алканов, что негативно сказывается на качестве производимого riformата. Кроме того, десорбция хлора с поверхности катализатора приводит к ускорению процесса редиспергирования платиновых центров, а значит, и к потере каталитической активности в реакциях дегидроциклизации парафинов и снижению селективности процесса. Наоборот, избыточная концентрация хлоридов может привести к увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, что будет вызывать снижение селективности процесса, увеличение доли легких углеводородов (метана и этана) в водородсодержащем газе и повышенный расход водорода. Для полиметаллических катализаторов риформинга оптимальным является содержание хлора в интервале 0,9...1,1 мас. %. Оптимальное содержание хлора на катализаторе обеспечивает максимальную селективность процесса. При этом стоит отметить, что как недостаток, так и избыток хлора приводит к снижению выхода стабильного катализатора.

Согласно уравнению химической реакции (1) хлорирование катализатора является обратимым процессом, равновесие которого по закону действующих масс будет определяться парциальными давлениями газообразных компонентов в системе:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{HCl}},$$

где  $K_p$  – константа равновесия химической реакции;  $P_{H_2O}$ ,  $P_{HCl}$  – равновесные парциальные давления воды и хлороводорода соответственно.

Поскольку количество газообразных продуктов не изменяется, то константа равновесия может быть выражена через молярные доли компонентов в системе:

$$K_p = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{HCl}}}.$$

В результате взаимодействия хлороводорода, содержащегося в реакционном объеме, с гидроксильными центрами катализатора происходит замена последних на хлорид-анион с образованием прочных ковалентных связей между поверхностными атомами алюминия и хлора. Данный процесс может быть рассмотрен как химическая адсорбция хлоридов на поверхности катализатора. Согласно теории адсорбции Ленгмюра количество хлора, накопленного на поверхности катализатора, можно рассчитать по уравнению

$$C_{\text{Cl}} = \frac{A_{\text{max}} K_p \frac{1}{M}}{1 + K_p \frac{1}{M}},$$

где  $C_{\text{Cl}}$  – концентрация хлоридов, адсорбированных на поверхности катализатора;  $A_{\text{max}}$  – общее количество активных центров на поверхности катализатора;  $M$  – молярное соотношение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  в реакционном объеме.

С помощью несложных алгебраических преобразований данное уравнение можно привести к следующему виду:

$$C_{\text{Cl}} = \frac{A_{\text{max}} K_p}{M + K_p}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что количество хлоридов, адсорбированных на поверхности катализатора, обратным образом зависит от соотношения воды и хлороводорода в системе. Поэтому, изменяя расход хлороводорода или воды, можно регулировать концентрацию хлорсодержащих соединений на поверхности катализатора. Кроме этого, количество хлора будет зависеть от температуры процесса, которая влияет на значение константы равновесия химической реакции. Температура процесса и молярное соотношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$  являются основными управляющими параметрами, изменением которых можно воздействовать на активность катализатора.

Константу равновесия можно оценить по термодинамическим параметрам компонентов, участвующих в реакции

$$K_p = e^{\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (3)$$

где  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  – изменение свободной энергии в результате химической реакции;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\Delta H$  – энтальпия химической реакции;  $\Delta S$  – энтропия химической реакции.

Подставляя выражение для энергии Гиббса в уравнение (3), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K_p = e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}.$$

Предварительная оценка термодинамических параметров на основе справочных данных [3] показала, что зависимость константы равновесия от температуры выглядит следующим образом:

$$K_p = e^{4,78 - \frac{4790}{T}}.$$

**Таблица 1.** Термодинамические параметры компонентов реакции хлорирования катализатора риформинга ( $T=500^\circ\text{C}$ ,  $P=1,5\text{ МПа}$ )

|                                         | $\Delta H$ , кДж/моль | $\Delta S$ , Дж/моль·К |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$                    | -93,9                 | 214,5                  |
| $\text{HCl}$                            | -246,8                | 222,1                  |
| $\text{Al-OH} \rightarrow \text{Al-Cl}$ | 192,7                 | 32,2                   |

Основная сложность в процессе проведения термодинамических расчетов возникает при определении изменения энтальпии активных центров в результате замены гидроксильной группы на хлор. Энергия связи между атомами на поверхности катализатора может значительно отличаться от теоретического значения.

Допуская, что поверхность катализатора является неоднородной вследствие коксообразования, можно предположить наличие на его поверхности активных центров с разной энергией связи между гидроксильной группой и алюминием. В этом случае замещаться на хлор будут в первую очередь гидроксильные группы, наименее связанные с алюминием, а значит, и тепловой эффект такой реакции изменится. В зависимости от объема переработанного сырья данное значение оказывается несколько ниже, чем теоретическое из табл. 1:

$$K_p = e^{4,78 - \frac{3680}{T}}.$$

С использованием данного выражения рассчитаны значения константы равновесия в рабочем интервале температур установки Л-35-11/600. Полученные результаты сведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Зависимость константы равновесия реакции хлорирования катализатора от температуры

| Дата       | Средняя температура в первом реакторе, $^\circ\text{C}$ | $K_p$ | Средняя температура в третьем реакторе, $^\circ\text{C}$ | $K_p$ |
|------------|---------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------|-------|
| 14.01.2010 | 452                                                     | 0,74  | 479                                                      | 0,89  |
| 18.02.2010 | 455                                                     | 0,76  | 483                                                      | 0,91  |
| 18.03.2010 | 452                                                     | 0,74  | 480                                                      | 0,90  |
| 23.04.2010 | 455                                                     | 0,76  | 481                                                      | 0,90  |
| 21.05.2010 | 458                                                     | 0,78  | 486                                                      | 0,93  |
| 19.06.2010 | 463                                                     | 0,80  | 491                                                      | 0,96  |
| 24.07.2010 | 467                                                     | 0,83  | 496                                                      | 0,99  |
| 22.08.2010 | 471                                                     | 0,84  | 499                                                      | 1,01  |

Регулируя влажность циркулирующего водородсодержащего газа и поддерживая необходимое значение молярного отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ , изменением подачи хлоридов в зону реакции можно регулиро-

вать содержание хлора на катализаторе непосредственно в условиях его эксплуатации. Так как катализаторы риформинга являются бифункциональными, а их повышенная кислотная активность за счет хлоридов оказывает значительное влияние на скорость реакций дегидроциклизации, изомеризации, гидрокрекинга парафинов и дегидроизомеризации циклопентанов и циклогексанов, то при условии сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора можно достичь наиболее высокой селективности и стабильности его работы.

**Таблица 3.** Подача хлороводорода в реакторный блок установки Л-35-11/600

| Дата       | Влажность водородосодержащего газа, ppm | Температура, °C | M    | Подача HCl, ppm |                                |                                |
|------------|-----------------------------------------|-----------------|------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
|            |                                         |                 |      | Фактическая     | С учетом образовавшегося кокса | С учетом старения катализатора |
| 01.01.2011 | 23,3                                    | 484             | 21,7 | 1,0             | 1,0                            | 1,2                            |
| 03.02.2011 | 22,5                                    | 485             | 21,3 | 1,0             | 1,0                            | 1,3                            |
| 10.03.2011 | 24,9                                    | 485             | 22,4 | 1,0             | 1,0                            | 1,3                            |
| 13.04.2011 | 21,4                                    | 483             | 21,9 | 1,0             | 0,9                            | 1,1                            |
| 14.05.2011 | 23,8                                    | 485             | 21,9 | 1,0             | 1,0                            | 1,3                            |
| 30.05.2011 | 21,6                                    | 485             | 22,0 | 1,0             | 0,9                            | 1,1                            |
| 14.06.2011 | 20,6                                    | 490             | 22,9 | 1,0             | 0,8                            | 1,0                            |
| 10.07.2011 | 18,6                                    | 487             | 22,4 | 1,0             | 0,8                            | 1,0                            |
| 06.08.2011 | 19,4                                    | 486             | 22,2 | 1,0             | 0,8                            | 1,0                            |

Для поддержания сбалансированности кислотной и металлической активности необходимо проводить непрерывную подачу хлоридов в реакционную зону. В окислительной среде в процессе оксихлорирования хлор способствует формированию промежуточного активированного комплекса  $Pt_n^+Cl_xO_yL_z$ , а в восстановительной среде в сырьевых циклах хлор способствует работе на оптимальной активности в результате переноса водорода (спилловер водорода), что обеспечивает гидрирование промежуточных продуктов уплотнения (аморфный кокс) до углеводородов и удаление их с поверхности катализатора [4]. С использованием стандартной формулы для расчета мольного соотношения  $H_2O:HCl$  рассчитано необходимое количество хлороводорода, которое требуется дополнительно подавать в реактор для оптимальной работы катализатора. Исходные данные и результаты расчета представлены в табл. 3. Полученные данные скорректированы с учетом старения поверхности катализатора и динамики отложения на ней коксогенных структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Бесков В.С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. — 2008. — № 6. — С. 41–46.
2. Костенко А.В., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Фалеев С.А., Абрамин А.Л. Разработка и применение технологических критериев оценки активности и стабильности Pt-катализаторов риформинга бензинов методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2007. — № 6. — С. 18–22.
3. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971. — 807 с.

По результатам можно сделать вывод, что подача хлороводорода в реакционную зону риформинга на протяжении всего сырьевого цикла не всегда являлась оптимальной. Как следствие, происходит снижение активности катализатора по сравнению с оптимальной, что и обуславливает снижение выхода целевого продукта в октанотоннах.

Следует отметить, что содержание хлоридов на поверхности катализатора риформинга является не только одним из важнейших, но и наиболее трудно контролируемым параметром на установках с неподвижным зернистым слоем катализатора. Количество поверхностно-адсорбированных хлоридов должно соответствовать оптимальному уровню, который для полиметаллических катализаторов равен 0,9...1,1 мас. % [5, 6], для монометаллических катализаторов — 0,7...0,8 мас. % [5, 6]. Однако в таком широком интервале селективность и стабильность катализатора будут также изменяться в широких пределах, т. е. будет происходить объективная потеря его ресурса.

Проведенные исследования показали возможность комплексного решения задачи оптимизации подачи хлорсодержащих соединений в реакторы установки Л-35-11/600 прежде всего за счет воздействия на основные управляющие параметры процесса — температуру и мольное соотношение хлороводород / водяные пары.

#### Выводы

1. Разработана методика подачи хлорсодержащих соединений в ходе сырьевого цикла на установке каталитического риформинга, заключающаяся в количественном учете сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора в зависимости от влажности системы. Методика позволяет оценивать содержание хлоридов в любой момент при известном технологическом режиме работы установки и составе сырья.
2. Результаты мониторинга работы установки каталитического риформинга Л-35-11/600 с учетом старения поверхности катализатора и динамики коксообразования показали неоптимальность подачи HCl в реакционную зону. При снижении влажности системы с 23,3 до 19,4 ppm с использованием разработанной методики рекомендуется подавать HCl в интервале от 1,2 до 1,0 ppm. При снижении подачи HCl на 0,5 ppm выход продукта снижается в среднем на 7...10 %.

4. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 320. — № 3. — С. 89–92.
5. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и химическая технология. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
6. Баннов П.Г. Процесс переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. — 224 с.

Поступила 26.06.2012 г.



УДК 544.344.2:[546.3+546.14]

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ФТОРИД КАЛИЯ–ТРИФТОРИД БРОМА**

С.И. Ивлев, В.И. Соболев, В.В. Шагалов, Р.В. Оствальд, И.И. Жерин

Томский политехнический университет

E-mail: ivlev@tpu.ru

Экспериментальными методами проведено исследование фазовых равновесий в системе фторид калия–трифторид брома в области концентраций от 0 до 0,7 мольных долей KF и построена диаграмма состояния, соответствующая этой части системы. Определена зависимость растворимости тетрафторобромата калия в трифториде брома от температуры. Экспериментально установлены состав и температура эвтектики в области фазовой диаграммы с малым содержанием фторида калия. По результатам термогравиметрического анализа разложения  $KBrF_4$  построена диаграмма состояния системы  $KF-BrF_3$  в области высоких температур.

**Ключевые слова:**

Тетрафторобромат калия, трифторид брома, фторид калия, диаграмма состояния, термогравиметрический анализ.

**Key words:**

Potassium tetrafluorobromate, bromine trifluoride, potassium fluoride, phase diagram, thermogravimetric analysis.

**Введение**

Тетрафторобромат калия является весьма перспективным фторокислителем в различных областях неорганической и органической химии. На возможность образования комплексных соединений трифторида брома с фторидами щелочных металлов указали Шарп и Эмелеус ещё в 1948 г. В реакции трифторида брома с фторидом или хлоридом калия они получили соединение  $KBrF_4$  [1]. Полученное соединение многими авторами рассматривалось как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент с низким давлением пара над расплавом [2–4]. Несмотря на возрастающий интерес к тетрафторобромату калия многие физико-химические свойства, необходимые для организации эффективной и надёжной технологии его синтеза, остаются недостаточно изученными.

Поскольку в реальных процессах может использоваться не только чистый тетрафторобромат калия, но также его растворы и смеси с трифторидом брома, то информация о строении таких систем представляет не только теоретический, но и практический интерес. Таким образом, целью данной работы является установление фазовых равновесий в системе тетрафторобромат калия–трифторид брома.

**Методики эксперимента**

**Исходные вещества.** Для получения модельных систем  $KF-BrF_3$  использовался реактив  $KF \cdot 2H_2O$  квалификации «хч» [5]. Для удаления воды фторид калия подвергали двухстадийной дегидратации. На этапе предварительной сушки при температуре 220 °C удалили до 98 % воды. Далее остаток измельчали и прокаливали до постоянной массы при температуре 400 °C.

Синтез трифторида брома проводили жидкофазным способом в никелевом реакторе с последующей дистилляционной очисткой продукта по методике [6]. Согласно этой методике бром перегоняли для осушения через цеолит NaA непосредственно в никелевый реактор и барботировали че-

рез жидкий бром элементный фтор, обеспечивая при этом интенсивное охлаждение реактора. По окончании реакции полученный продукт перегоняли в тefлоновый контейнер для хранения и непосредственно перед использованием перегоняли повторно.

**Визуально-политермический анализ.** Изучение фазовой диаграммы в области составов, близких к 100 %  $BrF_3$  (поле кристаллизации  $BrF_3$ ), проводили в установке, состоящей из герметичной ампулы из прозрачного фторопласта марки 4МБ, снабжённой термопарой. Измерения осуществляли с помощью подсветки, бинокулярной лупы и автоматического контроллера cFP-2100 (National Instruments, США). Скорость изменения температуры в обоих направлениях составила 0,2 град/мин и контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещённой в никелевую гильзу со стенками толщиной 0,3 мм.

**Определение растворимости  $KBrF_4$ .** Для построения линии ликвидуса  $KBrF_4$  использовался метод растворимости. Для этого в жидкий  $BrF_3$  добавлялся KF до выпадения заметного количества осадка  $KBrF_4$ , после чего смесь выдерживалась в термостате при постоянной температуре в течение 2 часов при непрерывном перемешивании. Отбор пробы проводился из средней части насыщенного раствора. Пробу взвешивали, подвергали гидролизу дистиллированной водой и гидролизат анализировали на содержание калия по методике, описанной в работе [7] и заключающейся в осаждении калия в виде его перхлората с последующим прокаливанием осадка на стеклянном фильтре до постоянной массы.

**Термогравиметрическое исследование.** Для построения фазовой диаграммы в области средних концентраций фторида калия использовались данные термогравиметрического анализа тетрафторобромата калия. Анализ проводился на совмещённом ТГА/ДТА/ДСК анализаторе SDTQ600 (TA Instruments, США) в графитовых тиглях в атмосфере азота. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

### Результаты и обсуждение

Основным результатом проведённого исследования является диаграмма состояния системы  $\text{KF}-\text{BrF}_3$ , представленная в конце этой статьи на рис. 3. Ниже приведено описание построения конкретных областей фазовой диаграммы на основе полученных экспериментальных данных по исследованию отдельных свойств рассматриваемой системы.

Экспериментальные данные о растворимости  $\text{BrF}_3$  (температуры его кристаллизации/растворения) в насыщенном растворе, полученные методом визуально-полимерического анализа, который заключается в наблюдении за образцом при постепенном его нагревании либо охлаждении, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Температуры кристаллизации  $\text{BrF}_3$  в системе  $\text{BrF}_3-\text{KF}$

| Состав смеси, мол. доли $\text{BrF}_3$ | Температура кристаллизации $\text{BrF}_3$ , °C | Температура кристаллизации эвтектики, °C | Состав твёрдой фазы |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------|
| 1,000                                  | 8,8                                            | —                                        | $\text{BrF}_3$      |
| 0,993                                  | 10,2                                           | —                                        | $\text{BrF}_3$      |
| 0,983                                  | 8,6                                            | 6,4                                      | $\text{BrF}_3$      |
| 0,975                                  | 8,7                                            | 5,4                                      | $\text{BrF}_3$      |
| 0,942                                  | 7,0                                            | 6,5                                      | $\text{BrF}_3$      |
| 0,910                                  | 10,0                                           | 6,5                                      | $\text{KBrF}_4$     |

Часть диаграммы, построенная по данным табл. 1, представляет собой поле кристаллизации  $\text{BrF}_3$ . Необходимо отметить, что  $\text{BrF}_3$  характеризуется наличием явления переохлаждения, при этом величина переохлаждения не воспроизводилась от опыта к опыту и изменялась от 5 до 30 °C, поэтому достоверными можно считать только данные зависимости массы образца от температуры, полученные в процессе нагревания.

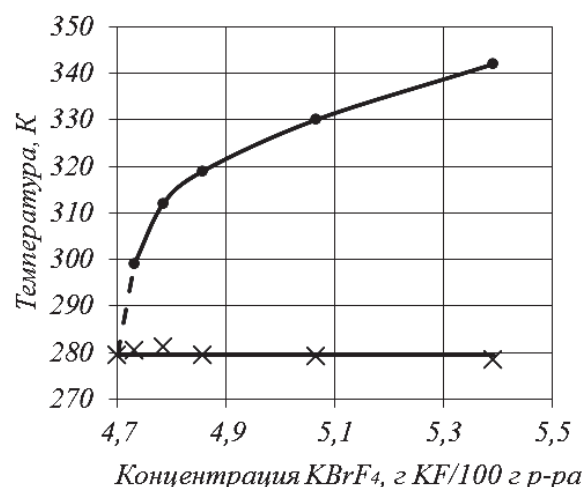
Для построения другой ветви — начального участка линии ликвидуса  $\text{KBrF}_4$  от эвтектики — проводилось определение растворимости  $\text{KBrF}_4$  в  $\text{BrF}_3$ , описание методики которого приведено в экспериментальной части. Полученные данные о растворимости в пересчёте на фторид калия представлены в табл. 2, а также в виде функции температуры фазового перехода от концентрации на рис. 1.

**Таблица 2.** Растворимость  $\text{KF}$  в жидком  $\text{BrF}_3$  при различных температурах

| Температура | Концентрация $\text{KF}$ , г $\text{KF}/100$ г раствора | Температура эвтектики, °C |
|-------------|---------------------------------------------------------|---------------------------|
| 25          | 4,730 [8]                                               | —                         |
| 26          | 4,731                                                   | 6,5                       |
| 39          | 4,734                                                   | 7,3                       |
| 46          | 4,857                                                   | 8,2                       |
| 57          | 5,065                                                   | 6,4                       |
| 69          | 5,392                                                   | 6,1                       |
| 70          | 5,380 [8]                                               | —                         |

Растворимость тетрафторобромата калия в трифториде брома плавно возрастает от 4,7 до 5,4 г

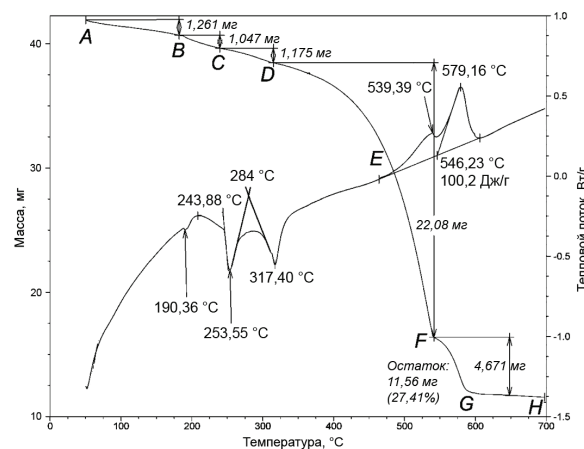
$\text{KF}/100$  г раствора при увеличении температуры от 25 до 70 °C. Определение растворимости этим методом при более высоких температурах осложнено повышенной летучестью трифторида брома.



**Рис. 1.** Растворимость  $\text{KF}$  в  $\text{BrF}_3$  в зависимости от температуры

Температура эвтектики, определенная по кривым плавления/кристаллизации, равна  $6,5 \pm 0,3$  °C (рис. 1). Состав эвтектики определен незначительной экстраполяцией линий ликвидуса  $\text{BrF}_3$  и  $\text{KBrF}_4$  до их взаимного пересечения при температуре эвтектики и содержит  $0,085 \pm 0,005$  мол. долей  $\text{KF}$ .

Инконгруэнтный характер плавления  $\text{KBrF}_4$  позволяет использовать результаты его термогравиметрического изучения для построения фрагмента диаграммы состояния в той области составов, в которой происходят превращения  $\text{KBrF}_4$ . Достаточным основанием для этого является возможность установления однозначной зависимости между составом и температурой фазового перехода в системе  $\text{BrF}_3-\text{KF}$ . Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, использованные для расчёта указанной области фазовой диаграммы, представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Дериватограмма разложения  $\text{KBrF}_4$  в атмосфере азота

Анализ дериватограммы показал наличие трёх эндотермических и двух экзотермических эффектов. Первый эндотермический эффект с вершиной

190,36 °C соответствует полиморфному превращению бифторида калия  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  и выражен весьма слабо, что объясняется примесным характером присутствия бифторида калия. Эндотермический эффект с началом при 243,88 °C относится к полиморфному превращению тетрафторобромата калия. Следующий эндотермический эффект характеризует температуру плавления  $\text{KBrF}_4$ , равную 284 °C (начало плавления). При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивное уменьшение массы навески, что подтверждает инконгруэнтный характер плавления  $\text{KBrF}_4$ . Два экзотермических эффекта, пики которых соответствуют температурам 539,39 и 579,16 °C, объясняются частичным фторированием материала тиглей (графит) выделяющимся трифторидом брома и последующей деструкцией фторполимера, образующегося на их поверхности [9].

Вследствие инконгруэнтного характера плавления  $\text{KBrF}_4$  при температурах выше определённой точки происходит его разложение на индивидуальные компоненты:  $\text{KF}$  и  $\text{BrF}_3$ . Для трифторида брома эти условия являются надкритическими и поэтому он сразу же покидает пределы открытой системы, которая становится двухкомпонентной, состоящей из твердых  $\text{KBrF}_4$  и  $\text{KF}$ . В результате этого по мере увеличения температуры происходит изменение состава системы (относительное обогащение её фторидом калия), т. е. каждой температуре отвечает конкретный состав системы.

Расчет линии ликвидуса  $\text{KBrF}_4$  проводился на участке DE по TG-линии изменения массы образца  $\text{KBrF}_4$  (рис. 2) в интервале температур от 284 (плавление  $\text{KBrF}_4$ ) до 460 °C. Такое ограничение температурного диапазона обусловлено неоднозначностью интерпретации процессов, приводящих к изменению массы образца на участке EFG TG-линии, что вызвано одновременным протеканием разложения  $\text{KBrF}_4$  и сопровождающими его побочными экзотермическими процессами: взаимодействием выделяющегося трифторида брома с материалом тигля (графит) с последующей термодеструкцией интеркалированных соединений.

По всем результатам обработки экспериментальных данных, приведённым выше, была построена диаграмма состояния системы  $\text{KF}-\text{BrF}_3$ , представленная на рис. 3.

Вынесенным элементом на диаграмме состояния показано поле кристаллизации  $\text{BrF}_3$  (линия AE) и частично — поле кристаллизации  $\text{KBrF}_4$  (начало линии EB).

Плавный ход линии ликвидуса  $\text{KBrF}_4$  и отсутствие других термических эффектов, кроме кристаллизации  $\text{BrF}_3$  и эвтектики, указывают на отсутствие в этой области диаграммы каких-либо соединений.

С учетом результатов, полученных при расчётах по дериватограмме  $\text{KBrF}_4$ , можно провести анализ процессов, протекающих при нагревании  $\text{KBrF}_4$ ; на диаграмме исходному положению отвечает фигуративная точка F (рис. 3). По мере нагревания об-

разца происходит повышение его температуры по линии FS; в точке S при 243 °C происходит полиморфное превращение  $\text{KBrF}_4$  (I) в кристаллическую модификацию (II) и далее по линии SP происходит уже нагревание данной модификации  $\text{KBrF}_4$ . Точка P является перитектической (переходной) и отвечает температуре 284 °C; при этой температуре  $\text{KBrF}_4$  становится неустойчивым и начинает распадаться на трифторид брома и кристаллы  $\text{KF}$ . Далее  $\text{BrF}_3$  по мере выделения как самостоятельного компонента покидает систему. Здесь система становится гетерогенной и представляет собой расплав ( $\text{KBrF}_4-\text{KF}$ ), содержащий кристаллы  $\text{KF}$  (поле 8). По мере дальнейшего повышения температуры состав системы изменяется по линии CG, т. е. происходит обогащение её фторидом калия.

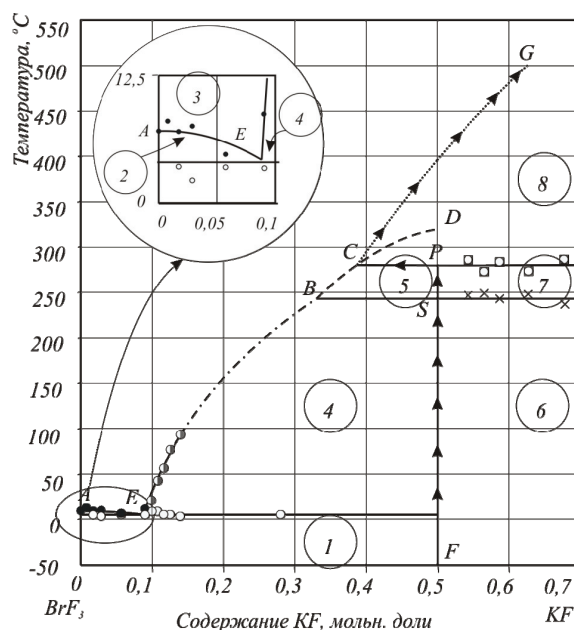


Рис. 3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы  $\text{KF}-\text{BrF}_3$ .  $\circ$  — температура эвтектики  $\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$ ;  $\bullet$  — ликвидус  $\text{BrF}_3$ ;  $\bigcirc$  — ликвидус  $\text{KBrF}_4$  (I);  $\times$  — фазовый переход  $\text{KBrF}_4$  (I) —  $\text{KBrF}_4$  (II);  $\square$  — температура перитектики;  $\circ$  — экспериментальные значения; — — — — экстраполяционные значения; — — — — рассчитанные по TG-кривой значения.  
1 — тв.  $\text{BrF}_3$  + тв.  $\text{KBrF}_4$ ;  
2 — тв.  $\text{BrF}_3$  + раствор ( $\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$ );  
3 — раствор  $\text{BrF}_3-\text{KF}$ ;  
4 — тв.  $\text{KBrF}_4$  (I) + расплав ( $\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$ );  
5 — тв.  $\text{KBrF}_4$  (II) + расплав ( $\text{BrF}_3-\text{KBrF}_4$ );  
6 — тв.  $\text{KBrF}_4$  (I) + тв.  $\text{KF}$ ;  
7 — тв.  $\text{KBrF}_4$  (II) + тв.  $\text{KF}$ ;  
8 — тв.  $\text{KF}$  + расплав ( $\text{BrF}_3-\text{KF}$ ).

В отличие от систем, плавящихся конгруэнтно, здесь гипотетический максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения (фигуративная точка D — точка дистектики), не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса  $\text{KF}$ , т. е. точка P является скрытым максимумом.

Также необходимо сделать отдельное замечание о возможном строении диаграммы состояния в области температур от 460 °C до температуры пла-

ления KF (858 °C). В этой области составов вполне возможно образование других (низших) фтороброматов калия типа  $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{KF}$  и/или  $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{KF}$ ; к этому предрасполагает существование однозначно установленной формы фтороброматов натрия  $\text{BrF}_3 \cdot 2\text{NaF}$  и  $\text{BrF}_3 \cdot 3\text{NaF}$  [10].

#### Выводы

1. Изучена температурная зависимость кристаллизации/плавления трифторида брома в насыщенных растворах  $\text{KF}-\text{BrF}_3$ . Установлено, что в области малых концентраций фторида калия существует точка эвтектики с температурой кристаллизации 6,5 °C и составом, которому

соответствует содержание 0,085 мол. долей KF.

2. Экспериментально определена растворимость  $\text{KBrF}_4$  в трифториде брома, изменяющаяся от 4,73 до 5,39 г KF/100 г раствора в интервале температур 25...70 °C. Определение растворимости выше этого диапазона осложняется повышенной летучестью трифторида брома.
3. Построена диаграмма состояния системы  $\text{KF}-\text{BrF}_3$  в интервале концентраций до 0,7 мол. долей KF. Строение диаграммы в области высоких температур требует дополнительного исследования вследствие возможности образования при таких условиях низших фтороброматов калия состава  $\text{BrF}_3 \cdot n\text{KF}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharpe A.G., Emeleus H.J. Chemistry of the Inter-halogen Compounds. P. I. The Reaction of Bromine Trifluoride with Metallic Halides // J. Chem. Soc. — 1948. — P. 2135–2138.
2. Митькин В.Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // ЖАХ. — 2001. — Т. 56. — № 2. — С. 118–142.
3. Шагалов В.В., Зюбанова В.И., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Исследование растворения металлического иридия в тетрафторобромате калия // Цветные металлы. — 2010. — Вып. 5. — С. 76–78.
4. Ивлев С.И., Мотовилов П.В. Тетрафторобромат калия: перспективы применения, синтез, аналитическое исследование // Современные техника и технологии: Труды XIV Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2008. — Т. 3. — С. 42–44.
5. ГОСТ 20848–75. Реактивы. Калий фтористый 2-водный. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. URL: <http://www.gostedu.ru/40883.html> (дата обращения: 04.06.2012).
6. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И., Калайда Р.В., Усов В.Ф., Водянкин А.Ю., Якимович С.А., Оствальд Р.В. Объёмные свойства  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$ . Сообщение 2. Давление насыщенного пара трифторида брома // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — № 3. — С. 263–273.
7. Суховерхов В.Ф., Таканова Н.Д. Определение фтора, брома, щелочного металла и сурьмы во фторидах брома и их комплексных соединениях // ЖАХ. — 1978. — Т. 33. — Вып. 7. — С. 1365–1369.
8. Sheft I., Hyman H.H., Katz J.J. Solubility of Some Metal Fluorides in Bromine Trifluoride // J. Am. Chem. Soc. — 1953. — V. 75 (21). — P. 5221–5223.
9. Макотченко В.Г., Назаров А.С., Федоров В.Е., Богданов С.Г., Пирогов А.Н., Скрыбин Ю.Н. Образование интеркалированных соединений в системах «графит–фторокислитель» // Современные неорганические фториды: Сборник трудов I Междунар. сибирского семинара ISIF-2003 по современным неорганическим фторидам. — Томск, 2006. — С. 177–180.
10. Sakurai T. Sorption of Gaseous Bromine Trifluoride on Sodium Fluoride // Inorg. Chem. — 1972. — V. 11 (12). — P. 3110–3112.

Поступила 10.09.2012 г.

УДК 543.544.45

**СЕНСОР НА ОСНОВЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ**

М.А. Гавриленко, Н.А. Филатова, М.С. Бурметьева\*

Томский политехнический университет

\*Томский государственный университет

E-mail: dce@mail.ru

Создан сенсор с полупроводниковыми датчиками газа на основе оксида никеля для измерения концентрации компонентов загрязнения воздуха. Изучена электрическая проводимость полученного сенсора при варьировании условий получения, температуры и природы определяемых веществ. Сенсор апробирован на модельной газовой смеси и применен для определения углеводородов в окружающей среде.

**Ключевые слова:**

Оксид никеля, углеводороды, сенсор.

**Key words:**

Nickel oxide, hydrocarbons, sensor.

Оксиды различных металлов являются одним из наиболее используемых материалов для полупроводниковых сенсоров [1–3]. Селективность датчиков зависит от микроструктуры чувствительного материала и технологии изготовления сенсорной пластины. Однако сенсоры, полученные с помощью наиболее распространенной технологии «тонких пленок», часто обладают низкой селективностью и чувствительностью при измерении концентрации газов в атмосфере вследствие разнообразия ее составляющих [4, 5].

Существует два основных подхода к минимизации этих недостатков: многомерный анализ данных [6] и оптимизация состава или структуры сенсора с получением сложных гетеросистем, повышающих избирательную чувствительность сенсора к газу [7]. Некоторого улучшения сенсорных свойств добиваются также выбором температурного интервала детектирования, позволяющего регистрировать определенные частицы, в то время как другие компоненты газовой смеси в этой области температур не обладают достаточной активностью [8, 9].

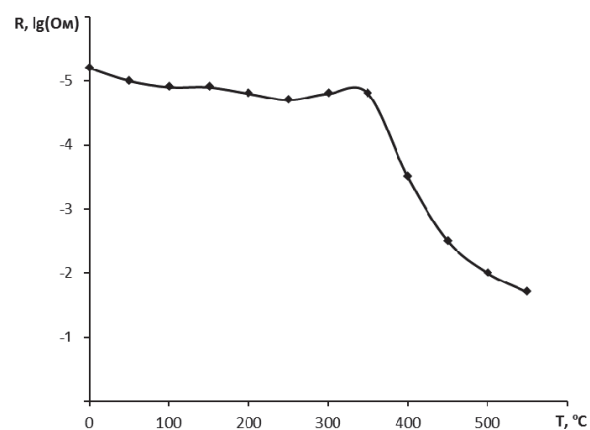
В настоящей работе для чувствительного и селективного определения углеводородов в воздухе предложен сенсор на основе пленки из оксида никеля. В ходе работы изучено влияние температуры на чувствительность системы и оптимизированы условия определения углеводородов.

Нанесение никеля в виде пленки на алюминиевую пластину со слоем 0,1 нм  $Al_2O_3$  высокой чистоты осуществляли при помощи магнетрона A500 (Edwards) с последующим отжигом полученной пленки в диапазоне 300...500 °С при атмосферных условиях. В процессе отжига удельное сопротивление полученного сенсора стабилизировалось на уровне 28,4 мОм. Степень окисления пленки никеля установлена дисперсионным спектрометром Oxford ED 2000. Сопротивления измерены в температурном диапазоне 0...150 °С с использованием точного цифрового мультиметра NI PXI-4071.

Испытания сенсора проводили в герметичном перчаточном боксе Plus Labs. Модельную концен-

трацию углеводорода обеспечивали через блок регулировки газов хроматографа Chrom 5.

Удельное сопротивление слоя оксида никеля как функция температуры отжига представлено на рис. 1. Удельное сопротивление пленки уменьшается и стабилизируется при 300...350 °С. Аналогичная зависимость наблюдается для концентрации кислорода в сенсорном слое (рис. 2). Наиболее чувствителен к изменению удельного сопротивления интервал температуры от 400 до 450 °С. При дальнейшем повышении температуры отжига удельное сопротивление пленки слишком высоко для использования слоя оксида никеля как сенсорного датчика.



**Рис. 1.** Изменение удельного сопротивления пленки оксида никеля с увеличением температуры отжига

В изученных сенсорах механизм газовой чувствительности включает в себя процессы хемосорбции, которые сопровождаются изменением концентрации носителей в объеме полупроводника. Кислород при адсорбции на поверхности оксида никеля частично компенсирует активные заряженные центры поверхности, тем самым резко увеличивая общее сопротивление системы [10]. Перспективным является создание локализованной границы раздела между материалами с различными электронными свойствами. В таких системах процессы хемосорбции газовых компонент будут опре-



делять высоту энергетического барьера для носителей тока, что может привести к возникновению повышенной газовой чувствительности по сравнению с системой, состоящей из одного полупроводникового оксида никеля.

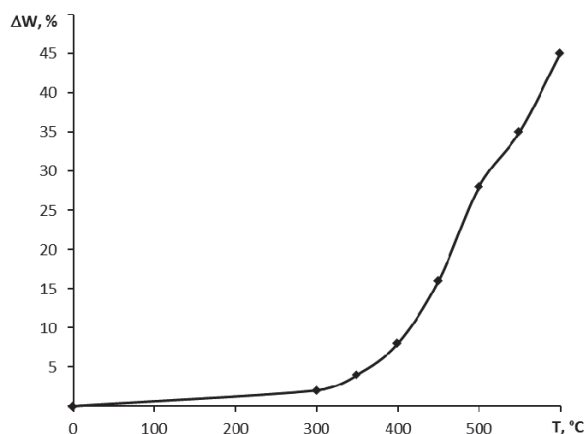


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в пленке оксида никеля с увеличением температуры отжига

С увеличением процентного содержания веса кислорода в пленке сопротивление уменьшается, но линейность изменения сопротивления улучшается. При 300 °C изменение сопротивления менее линейно, чем при 450 °C. При хранении при комнатной температуре в воздухе в течение двух месяцев изменения сопротивления сенсорными датчиками зафиксировано не было (рис. 3).

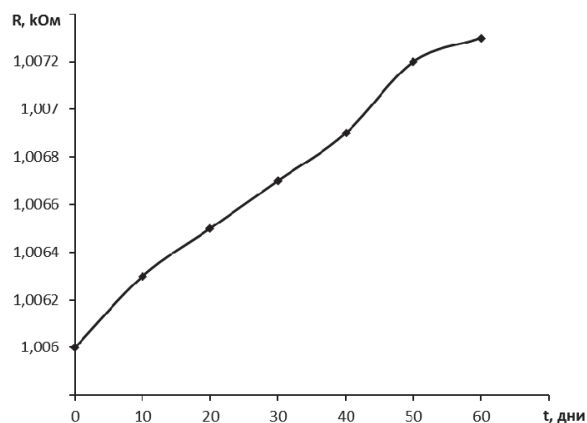


Рис. 3. Данные стабильности сопротивления пленки оксида никеля при 150 °C на протяжении 60 дней

Сенсор испытан на модельных газовых смесях и применен для определения углеводородов в воздухе. На рис. 4 представлены зависимости отклика сенсора от концентрации некоторых газов в модельной смеси.

Для углеводородов получены линейные отклики. Для кислородсодержащего метанола зависимость существенно не линейная и характеризуется снижением чувствительности сенсора при возрастании концентрации метанола. Следует отметить, что в присутствии паров воды чувствительность также снижается для всех компонентов модельной смеси. В целях устранения этого эффекта примене-

но пропускание анализируемого объема воздуха через осушительную трубку. Апробация сенсоров с модельными смесями показала возможность их использования для контроля углеводородов в воздухе.

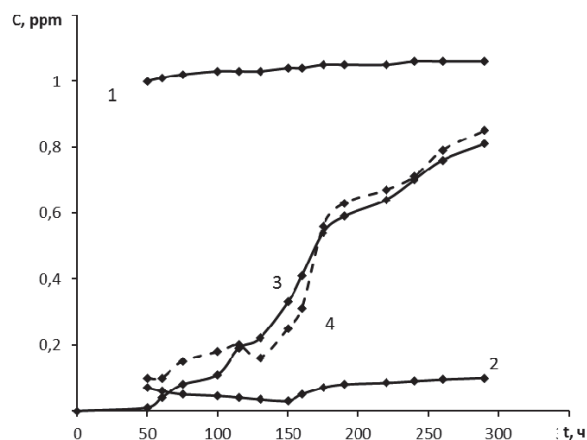


Рис. 4. Концентрационная зависимость отклика сенсора для модельных веществ: 1) метан; 2) этан; 3) бутан; 4) метанол

Принимая во внимание сложность атмосферного загрязнения, исследование проводили параллельно с помощью разработанных сенсоров и анализатора углеводородов EuroFID (Мерк, Германия) с датчиком фотоионизации (рис. 5).

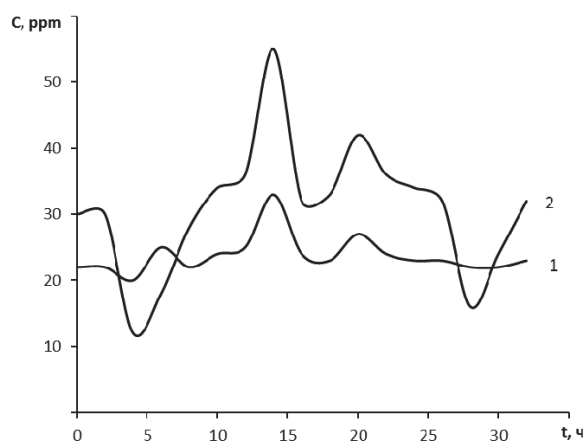


Рис. 5. Анализ концентрации углеводородов в воздухе: 1) на анализаторе; 2) оксидно-никелевом сенсоре

Установлено, что разработанный сенсор фиксирует сигнал, пропорциональный содержанию углеводородов в воздухе, симбатно стандартному анализатору, но с более высокой чувствительностью. Воспроизводимость сигнала характеризуется  $S_r < 0,13$ , что достаточно для датчиков оксидного типа.

Таким образом, сенсор на основе оксида никеля, характеристики которого могут варьироваться путем изменения температуры и продолжительности отжига, применен для чувствительного и селективного определения углеводородов в воздухе. В оптимальных условиях углеводороды могут быть определены до содержания 20 ppm при влажности воздуха менее 50 %.

## Выводы

Методом магнетронного напыления синтезированы сенсоры на основе оксида никеля для определения концентраций насыщенных углеводородов,

например метана, этана и бутана до 20 ppm, в том числе в присутствии паров метилового спирта.

*Работа проведена в рамках темы 1.78.2012 госзадания «Наука».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weizhen X., Kale G.M. Novel high-selectivity NO<sub>2</sub> sensor incorporating mixed-oxide electrode // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 114. – № 1. – P. 101–108.
2. Yasuhiro S., Takeo H., Makoto E. Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application // *J. European Ceramic Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 1389–1398.
3. Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 186–195.
4. Vilar M.R., El-Beghdadi J., Debontridder F., Naaman R., Arbel A., Ferrara A.M., Botelho Do Rego A.M. Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 253–259.
5. Arshak K., Gaidan I. Development of a novel gas sensor based on oxide thick films // *Materials Science and Engineering*. – 2005. – V. 118. – № 1–3. – C. 44–49.
6. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферол на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571–573.
7. Hai Z., Wang J. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 119. – P. 449–455.
8. Arshak K. Humidity-insensitive and low oxygen dependence tungsten oxide gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 113. – P. 365–271.
9. Tan O.K., Cao W., Hu Y., Zhu W. Nano-structured oxide semiconductor materials for gas-sensing applications // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – P. 1127–1133.
10. Селюнина Л.А., Наливайко Т.М., Машкова К.П., Арустамян А.С., Мишенина Л.Н. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 63–67.

*Поступила 03.09.2012 г.*

УДК 542.913:54.061

## ФТОРГАЛОГЕНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В.И. Соболев, В.Б. Радченко, С.И. Ивлев, Р.В. Оствальд, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин

Томский политехнический университет  
E-mail: vsobolev1989@tpu.ru

*Впервые изучены реакции тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с *n*-нитробензолдиазоний тозилатом, нитробензолом и стиролом. Выявлена высокая реакционная способность тетрафтороброматов по отношению к указанным органическим субстратам. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что среди продуктов изученных реакций содержатся продукты электрофильного бромирования и фторирования (в случае стирола). Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве реагентов органического синтеза.*

### Ключевые слова:

*Органический синтез, трифторид брома, фторгалогенаты, бромирование, фторирование.*

### Key words:

*Organic synthesis, bromine trifluoride, fluorohalogenates, bromination, fluorination.*

В технологии и аналитической практике редких элементов важное место занимают фторидные процессы. В то же время введение атомов разнообразных элементов в органические молекулы является мощным средством создания новых соединений и материалов на их основе, обладающих совершенно другими свойствами. С положением фтора в периодической системе Д.И. Менделеева связаны уникальные свойства и возможности, среди которых наиболее интересной является возможность замены любого числа атомов водорода на атомы этого элемента с сохранением многих присущих органическому ве-

ществу черт (таких как подвижность, летучесть, низкоплавкость) и одновременным появлением принципиально новых свойств. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор с образованием так называемых перфторуглеродов [1]. Другим интересным направлением является комбинированный ввод атомов галогенов в органические соединения. Так, фторхлор- и фторбромсодержащие органические соединения успешно зарекомендовали себя в промышленности и в быту.

В настоящее время многие фторсодержащие и бромхлорфторсодержащие органические соеди-

нения получают в промышленных масштабах [2]. Из всего многообразия бромфторуглеродов можно выделить полифторкетоны и многие хладоны, которые занимают важное звено во многих процессах синтеза фторорганических соединений. Например, гексафторацетон применяют в синтезе гексафторизопропилового спирта, фторорганических мономеров, сополимеров гексафторацетона с олефинами и их оксидами, лекарственных средств, для модификации этилентетрафторэтиленового сополимера, при получении смазочных материалов, гидравлических жидкостей. Частично фторированные кетоны и альдегиды характеризуются высоким содержанием енольных форм, склонных к образованию внутрикомплексных соединений. Это свойство используется для разделения редких и рассеянных элементов: например, с помощью теноилтрифторацетона выделяют и очищают Be, Co, Hf, Zr, As, а также радиоактивные изотопы, образующиеся в реакциях ядерного деления урана в энергетических установках [2].

Для синтеза подобных соединений, согласно [1, 3, 4], наиболее часто используют следующие вещества: элементный фтор, различные гипофториты, фторид водорода, тетрафторид серы, высшие фториды металлов, а также трифторид брома и бром.

В последнее время все больше внимания уделяется трифториду брома как перспективному фторирующему и бромлирующему агенту в химии органических соединений [8–10]. Интересной особенностью трифторида брома является его способность к электрофильному бромированию высокодеактивированных ароматических систем. Известно [8], что в случае с нитробензолом происходит образование 3-бромнитробензола с высокими выходами. Однако трифторид брома является весьма опасным соединением, что ограничивает его широкое использование в органическом синтезе. Таким образом, использование в синтезе органических соединений таких более безопасных и мягких аналогов трифторида брома, как тетрафтороброматы щелочных и щелочноземельных металлов, весьма многообещающе.

С целью оценки перспектив использования тетрафтороброматов в качестве реагентов органического синтеза на примере тетрафторобромата калия  $\text{KBrF}_4$  (ТФБК) и бария  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  (ТФББ) мы впервые исследовали их реакции с *n*-нитробензолдiazоний тозилатом (НБДТ) как стабильной формой ароматических diaзониевых солей [11], а также с нитробензолом и стиролом.

Тetraфтороброматы – белые сыпучие кристаллические вещества, устойчивые в сухом воздухе и отличающиеся меньшей реакционной способностью (по сравнению с трифторидом брома) по отношению к воде и различным органическим соединениям. Разлагаясь, они образуют трифторид брома и, имея невысокую температуру разложения, являются превосходными фторирующими и, как выяснилось позднее, бромлирующими агентами.

В настоящее время на кафедре химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ТПУ ведутся исследования по изучению методов их синтеза и свойств, а также областей применения этих фторирующих агентов в сотрудничестве с кафедрой биотехнологии и органической химии ТПУ [12].

**Оборудование.** Спектры газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХМС) продуктов взаимодействия снимались с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ на базе Научно-аналитического центра ТПУ. Анализ проводился при следующих параметрах: температура испарителя – 280 °С; температура термостата – от 40 до 300 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; диапазон сканирования масс – 33...350 а.е.м.

**Исходные вещества.** Для исследования вышеупомянутых процессов использовались следующие реактивы:

1. Тетрафторобромат калия,  $\text{KBrF}_4$ . Вещество синтезировано по методике, описанной в [12]. Полученный продукт хранился в герметичных тefлоновых контейнерах при комнатной температуре.
2. Тетрафторобромат бария,  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ . Соединение получено по методике, описанной в [13].
3. *n*-нитробензолдiazоний тозилат, НБДТ. Вещество получено по методике, описанной в [11]. Синтезированный продукт также хранился в герметичных тefлоновых контейнерах при комнатной температуре. Структурная формула соединения представлена на рис. 1.
4. Стирол квалификации ЧДА, ГОСТ 10003-90 [14].
5. Этилацетат квалификации ЧДА, ГОСТ 22300-76 [15].
6. Ацетонитрил квалификации ЧДА, ТУ 6-09-5497-91.
7. Нитробензол квалификации Ч, ГОСТ 5846-51.
8. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72 [16].
9. Хлорид кальция, раствор,  $\text{C}=0,7$  г/мл. Готовился непосредственно перед экспериментом.
10. Силикагель, Sigma-Aldrich Silica gel orange,  $\geq 99\%$ , 10087–2.5KG-R.
11. Фторид натрия, Sigma-Aldrich Sodium fluoride,  $\geq 98\%$ , 71522–500G.

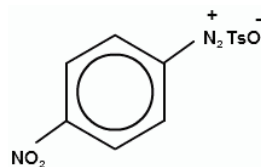


Рис. 1. Структурная формула *p*-нитробензолдiazоний тозилата

Взаимодействие тетрафтороброматов и НБДТ в твердом виде проводилось при мольных соотношениях реагентов 3:1 и 1:1, а также в соотношении 3:1:1 в присутствии одной мольной части инертного реагента NaF в качестве разбавителя. Использовались следующие навески реагентов:  $\text{KBrF}_4$  – 183 мг (61 мг для мольного соотношения 1:1);

$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  – 420 мг (140 мг для мольного соотношения 1:1); *n*-нитробензолдиазоний тозилат – 100 мг; NaF – 13 мг.

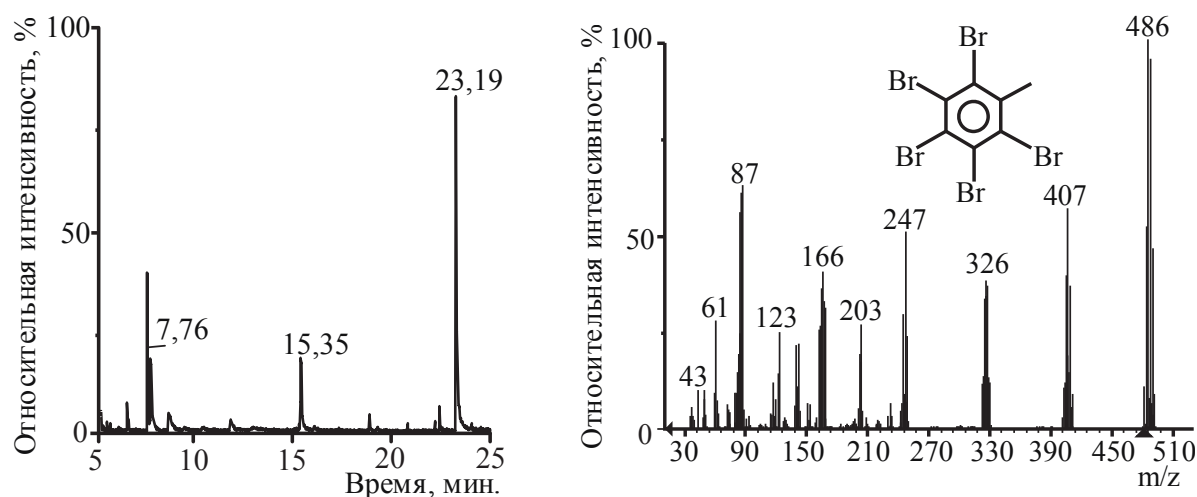
Общая методика проведения эксперимента для твердых субстратов заключалась в следующем:

1. Навески веществ при комнатной температуре в упомянутых соотношениях помещают в агатовую ступку и постепенно перетирают.
2. Технический продукт заливают дистиллированной водой и интенсивно перемешивают до ее полного диспергирования в воде.
3. В полученную суспензию добавляют концентрированный раствор  $\text{CaCl}_2$  ( $C=0,7$  г/мл) для осаждения свободных ионов  $\text{F}^-$  в виде нерастворимого осадка  $\text{CaF}_2$ .
4. В полученную смесь добавляют 5 мл этилацетата для экстракции органических субстратов в органическую фазу.
5. Водная и органическая фаза разделяются с помощью делительной воронки.
6. Органической фазе очищается от смолистых примесей с помощью фильтрации через силикагель.

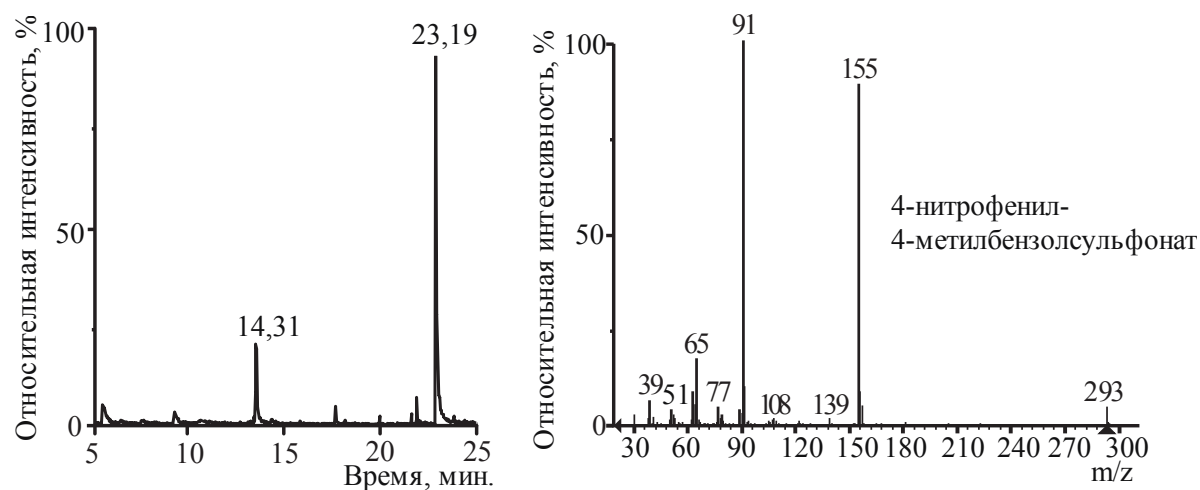
**Взаимодействие  $\text{KBrF}_4$  и НБДТ.** При мольном соотношении 3:1 наблюдалось мгновенное активное выделение газообразных продуктов в виде белого дыма, разогрев смеси и образование маслянистой коричневой массы. Хроматограмма продуктов взаимодействия и один из масс-спектров полученных веществ представлена на рис. 2.

В смеси обнаружены главным образом продукты бромирования ароматических колец и молекул экстрагента.

В случае, когда соотношение было равно 1:1, реакция протекала значительно медленнее (взаимодействие длилось порядка 2–3 минут) и образования маслянистой коричневой массы не наблюдалось. При добавлении в смесь одной мольной части фторида натрия для снижения скорости протекания реакции (итоговое соотношение реагентов 3:1:1) процесс взаимодействия не протекал. Это, вероятнее всего, связано с мелкодисперсной структурой NaF, что приводит к экранированию реагентов друг от друга. Об окончании реакции во всех случаях свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на  $\beta$ -нафтол.



**Рис. 2.** Результаты ХМС продуктов взаимодействия НБДТ и  $\text{KBrF}_4$ : 7,76 мин – 1-бром-4-метил-бензол; 15,35 мин – 2,3,4,5,6-пентабромметилбензол; 23,19 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат



**Рис. 3.** Результаты ХМС продуктов взаимодействия НБДТ и  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ : 14,31 мин – 3,4,5-трибромметилбензол; 23,19 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат

*Взаимодействие  $Ba(BrF_4)_2$  и НБДТ в мольном соотношении 3:1.* Аналогично предыдущему опыту проведена реакция  $KBrF_4$  и НБДТ в соотношении 3:1. Взаимодействие веществ в этом случае протекает интенсивнее, чем в эксперименте с  $KBrF_4$ , газообразные продукты имеют желтоватый оттенок, органолептически различим запах гари. Твердая фаза имеет гораздо более вязкую консистенцию, заметно присутствие сажи, об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на  $\beta$ -нафтол; результаты ХМС представлены на рис. 3.

В продуктах реакции обнаружены различные бромированные осколки исходного соединения и продукт его разложения – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат.

*Взаимодействие раствора НБДТ в ацетонитриле и  $KBrF_4$ .* Общая методика проведения эксперимента для жидких субстратов заключалась в следующем:

1. Заданное количество органического субстрата помещается в стеклянный сосуд и охлаждается до температуры  $\sim +6^\circ\text{C}$  с помощью льда и хлорида кальция.
2. В жидкий органический субстрат, находящийся в заведомом избытке, помещается навеска тетрафторобромата, и смесь перемешивается.
3. В органическую фазу добавляется раствор  $CaCl_2$  ( $C=0,7\text{ г/мл}$ ) для осаждения свободных ионов  $F^-$  в виде нерастворимого осадка  $CaF_2$ .
4. В полученную смесь добавляется 5 мл этилацетата для экстракции органических субстратов в органическую фазу.
5. Водная и органическая фаза разделяются с помощью делительной воронки.
6. Органическая фаза очищается от смолистых примесей с помощью фильтрации через силикагель.

В рассматриваемом случае 100 мг НБДТ растворялись в ацетонитриле в пятикратном мольном избытке (80 мкл). В раствор засыпался  $KBrF_4$  с

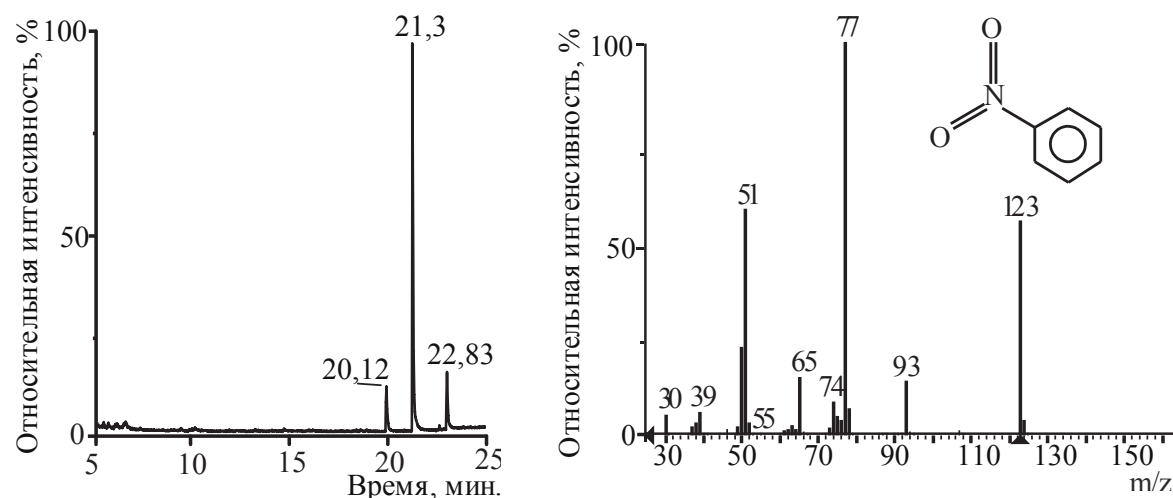
трехкратным мольным избытком (183 мг) относительно НБДТ при интенсивном перемешивании. В результате реакции наблюдалось окрашивание раствора в бурый цвет и образование белого осадка. Об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на  $\beta$ -нафтол. В дальнейшем полученная смесь подвергалась описанной выше пробоподготовке и анализу методом ХМС, результаты которого представлены на рис. 4.

Как и в случае с твердой солью, в продуктах обнаружены бромированные осколки молекул растворителя и исходного соединения, а также установлено наличие нитробензола. Последнее обстоятельство указывает на процесс восстановления НБДТ ацетонитрилом. Показательным является присутствие заметных количеств продукта разложения диазониевой соли – 4-нитрофенил-4-бензолсульфоната.

Таким образом, тетрафторброматы главным образом стимулируют разложение НБДТ до 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфоната и вызывают бромирование тозилатного остатка. В случае реакций в ацетонитриле наблюдается и процесс восстановления НБДТ.

*Взаимодействие  $Ba(BrF_4)_2$  с нитробензолом.* Реакция проводилась при заведомом избытке нитробензола. В этом случае навеска  $Ba(BrF_4)_2$  массой 420 мг добавлялась к предварительно охлажденному до  $+6^\circ\text{C}$  нитробензолу в количестве 5 мл. При оттаивании нитробензола наблюдалось пожелтение жидкой фазы и выпадение в осадок белых кристаллов – предположительно  $BaF_2$ . Отсутствие качественной реакции ТФББ с водой говорит об окончании процесса. Результаты ХМС представлены на рис. 5.

Главным продуктом реакции оказывается 3-бромнитробензол без каких-либо примесей. Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Ш. Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома [8], т. е. тетрафторбро-



**Рис. 4.** Результаты ХМС продуктов взаимодействия раствора тозилата диазония в ацетонитриле и  $KBrF_4$ : 20,12 мин – ацетонитрил; 21,3 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат; 22,83 мин – нитробензол



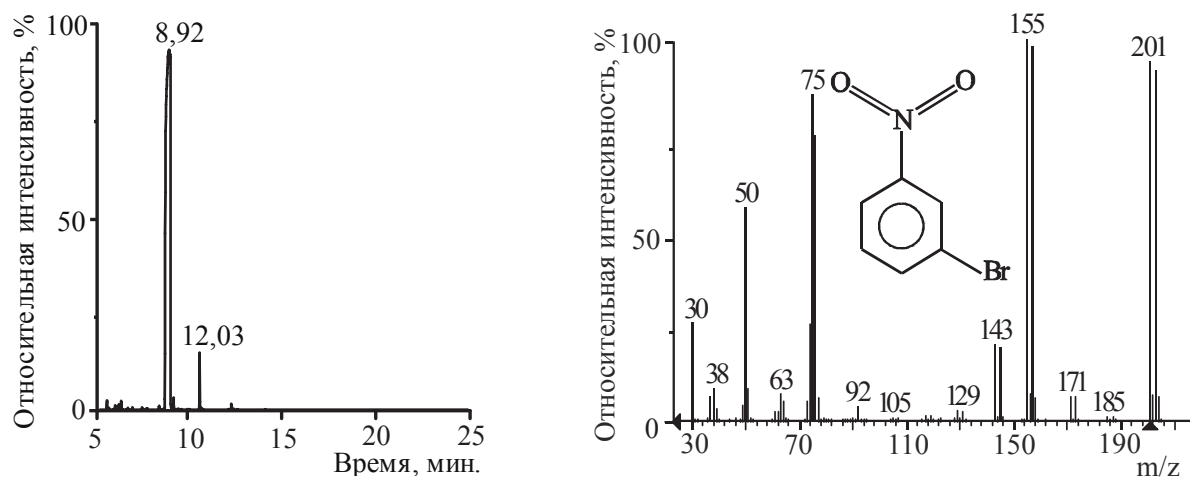


Рис. 5. Результаты ХМС продуктов взаимодействия нитробензола и  $Ba(BrF_4)_2$ : 8,92 мин – нитробензол; 12,03 мин – 3-бромнитробензол;

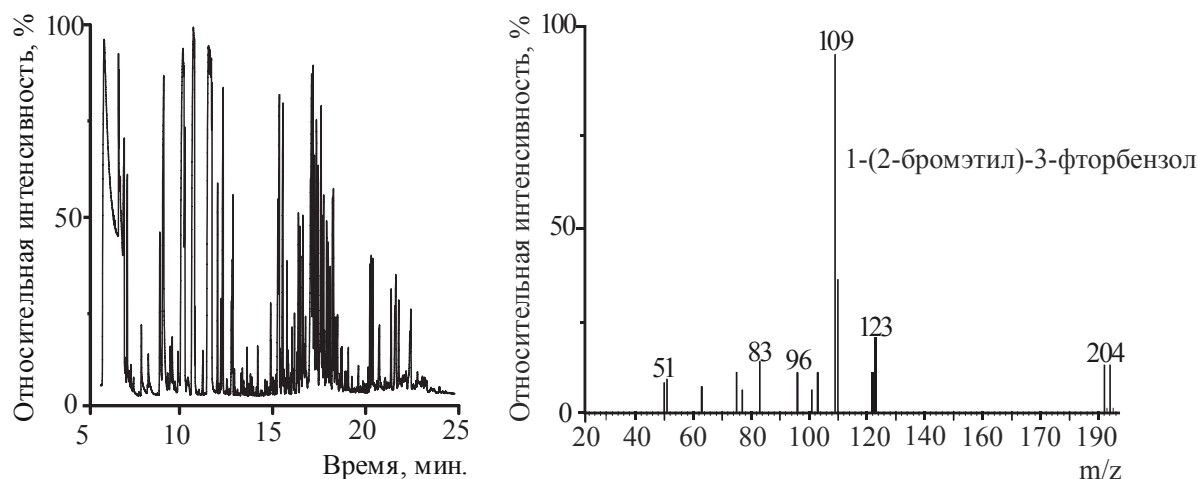


Рис. 6. Результаты ХМС продуктов взаимодействия стирола и ТФБК: 16,34 мин – 1-(2-бромэтил)-3-фторбензол

мат может выступать в качестве электрофильного бромлирующего агента.

**Взаимодействие  $KBrF_4$  и нитробензола.** Аналогично предыдущему опыту взаимодействия  $Ba(BrF_4)_2$  и нитробензола, была изучена реакция взаимодействия  $KBrF_4$  с нитробензолом и проведен анализ образовавшихся продуктов. Процесс протекает без каких-либо отличий от предыдущего эксперимента; в продуктивной смеси также был обнаружен 3-бромнитробензол без присутствия каких-либо примесей.

**Взаимодействие  $KBrF_4$  и стирола.** Для изучения взаимодействия  $KBrF_4$  со стиролом бралась навеска  $KBrF_4$  массой 100 мг, которая добавлялась к предварительно охлажденному до  $+6^\circ C$  стирулу в количестве 5 мл. В результате реакции происходит изменение цвета раствора на желтый и выпадение осадка (вероятно, KF). Об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции на двойную связь с бромной водой. Анализ реакционной массы методом ХМС (рис. 6) показывает наличие многих продуктов.

Из них удалось идентифицировать 1,2-дибромэтилбензол и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензол, что указывает на процессы бромирования двойной связи стирола и фторирования ароматического кольца [17]. Таким образом, показана высокая активность ТФБК по отношению к стирулу и связанная с этим низкая селективность реакций. Тем не менее, наличие в продуктах 1,2-дибромэтилбензола и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензола указывает на перспективность данного процесса при дальнейшей оптимизации условий.

### Выводы

Тетрафтороброматы калия и бария демонстрируют повышенную реакционную способность по отношению к таким органическим субстратам, как ароматические диазониевые соли, нитробензол и стирол.

При взаимодействии реагентов преобладают реакции разложения диазониевой соли с образованием продукта нуклеофильного замещения диазониевой группы анионом и электрофильное бром-

рование. Последняя реакция доминирует в случае нитробензола, что подтверждает сходство химического поведения тетрафтороброматов калия и бария и трифторида брома. Реакция со стиролом в изученных условиях малоселективна, однако ана-

лиз реакционных масс указывает на процессы бромирования двойной связи и фторирования ароматического ядра.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Наука» № 3060.2012.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячкова Т.П. Химическая технология органических веществ. — Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. — С. 37–44.
2. Орлов Г.Д., Сараев В.А. Разработка технологии, производство и применение бромхлоронов (галенов) // Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сб. науч. трудов, юбилейный выпуск. — СПб.: Теза, 2009. — С. 41–44.
3. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г. Промышленные фторорганические продукты // Справ. изд. — Л.: Химия, 1990. — С. 221.
4. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров. — М.: Наука, 2002. — С. 199–210.
8. Rozen S. Attaching the Fluorine Atom to Organic Molecules Using  $\text{BrF}_3$  and Other Reagents Directly Derived from  $\text{F}_2$  // Accounts of Chemical Research. — 2005. — № 8. — P. 803–812.
9. Rozen S. General Method for the Preparation of  $\alpha, \beta$ -Difluoroacrylates Using  $\text{BrF}_3$  // Journal of Organic Chemistry. — 2004. — V. 69. — P. 8786–8788.
10. Rosen S. A Novel Method for the Preparation of  $\alpha, \beta$ -Difluoroesters and Acids Using  $\text{BrF}_3$  // Journal of Organic Chemistry. — 2003. — V. 68. — P. 8287–8289.
11. Filimonov V.D. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Organic Letters. — 2008. — V. 10. — № 18. — P. 3961–3964.
12. Шагала В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010. — С. 12–19.
13. Соболев В. И. Синтез тетрафтороброматов щелочноземельных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XII Всеросс. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием. — Томск, 11–13 мая 2011. — Томск: ТПУ, 2011. — Т. 2 — С. 138–139.
14. ГОСТ 10003-90. Реактивы. Стирол. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/10614.html> (дата обращения: 20.10.2012).
15. ГОСТ 22300-76. Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/8156.html> (дата обращения: 20.10.2012).
16. ГОСТ 66709-72. Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/508.html> (дата обращения: 20.10.2012).
17. Чайковский В.К., Юсубов М.С., Филимонов В.Д. Синтез 1,2-дикетонов на основе аценафтена // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 2. — С. 106–108.

*Поступила 24.10.2012 г.*

УДК 66.095.21.097:665.656.2

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ НА РЕАКЦИЮ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА, КАТАЛИЗИРУЕМУЮ СУПЕРКИСЛОТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

А.А. Ибрагимов, М.Н. Рахимов

Уфимский государственный нефтяной технический университет

E-mail: petrol1988@list.ru

*Изучено влияние воды на закономерности образования изокомпонентов в реакции изомеризации *n*-гексана на хлоралюминатной ионной жидкости. Установлено, что при определенной концентрации вода интенсифицирует изомеризацию *n*-гексана преимущественно за счет протекания побочных реакций крекинга.*

### Ключевые слова:

*Изомеризация, яд, влага, ионная жидкость, *n*-гексан.*

### Key words:

*Isomerization, poison, water, ionic liquid, *n*-hexane.*

Разработка и усовершенствование промышленных процессов как в нефтехимическом синтезе, так и в химии высокомолекулярных соединений связана с подбором новых, более эффективных катализаторов, реакционных сред и растворителей.

Одним из активно развиваемых в последние годы подходов к решению существующих экологических и экономических проблем является разработка процессов с использованием ионных жидкостей в качестве катализаторов и реакционных сред. Данный класс соединений представляет особый интерес в качестве катализаторов во многих процессах переработки углеводородного сырья [1, 2].

Ионные жидкости (ИЖ) – жидкофазные расплавы солей при температуре ниже 100 °С, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. Преимущество использования данных соединений заключается в уникальной способности сочетать свойства как растворителей, так и катализаторов. Они позволяют получать более высокий выход целевых продуктов, снижать количество отходов и вредных выбросов за счет более полной регенерации и возврата их в технологический процесс. Необходимо отметить, что в настоящее время практически отсутствуют значительные производства ионных жидкостей [3].

Кислотные ионные жидкости на основе хлоридов металлов в настоящее время рассматриваются как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности  $AlCl_3$  и другим агрессивным катализаторам Фриделя–Крафтса. Наиболее перспективным является использование хлоралюминатных ионных жидкостей в качестве катализаторов для некоторых процессов нефтехимического и органического синтеза. Хлоралюминатные ионные жидкости зарекомендовали себя как эффективные компоненты каталитических систем в промышленном процессе олигомеризации бутенов (процесс Difasol), за счет чего были улучшены экологические и экономические показатели. Перспективные работы ведутся в направлении алкилирования изобутана бутенами с применением ионных жидкостей, обладающих свойствами суперкислот [4].

Исследователями показано [5, 6], что в присутствии ионных жидкостей на основе хлорида алюминия в мягких условиях протекает реакция изомеризации *n*-алканов. Конверсия алканов достигает 50...60 % при селективности образования изокомпонентов 95 %. Использование хлоралюминатных ионных жидкостей, обладающих суперкислотными свойствами, в качестве катализаторов изомеризации *n*-алканов имеет ряд преимуществ:

- процесс протекает в мягких условиях, что с термодинамической точки зрения оказывает положительный эффект на выход и селективность образования более разветвленных алканов;
- алканы нерастворимы в ионных жидкостях, что упрощает процесс разделения изомеризата и катализатора, отделение катализатора происходит декантацией, что не требует нагрева и приводит к экономии энергии и снижению потерь катализатора по причине отсутствия термического разложения [1].

В то же время для определения возможности использования ионных жидкостей в процессе изомеризации пентан-гексановых фракций необходимо проведение исследований влияния различных ядов, содержащихся в промышленных фракциях, на стабильность данных систем. В связи с чем целью данной работы является изучение влияния влаги на показатели процесса изомеризации *n*-гексана в среде хлоралюминатной ионной жидкости.

В качестве сырья использовали *n*-гексан с содержанием основного вещества не менее 99,5 мас. %. Очищенную воду брали из дистиллятора непосредственно перед экспериментом. В качестве компонентов каталитической системы использовали твердые соли: 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид и хлорид алюминия.

После дополнительной осушки на оксиде алюминия и очистки от следов сернистых и ароматических углеводородов на цеолитах NaX *n*-гексан перегоняли в инертной среде над металлическим натрием. Остаточное содержание влаги составляет 0,2...0,5 ppm. Твердую соль, 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид с содержанием основного веще-

ства 99,3 мас. %, подвергали азеотропной сушке с н-гептаном до содержания воды не более 0,05 мас. %. Безводный хлорид алюминия с содержанием основного вещества не менее 97 мас. % был очищен путем двойной возгонки в инертной среде (сухой азот) непосредственно перед синтезом.

Ионная жидкость состава  $[BMi_m][AlCl_4]$  была синтезирована по методике, разработанной нами ранее [7].

Изомеризацию н-гексана проводили в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с отводом, конец которого был помещен в охлажденный сосуд с н-гептаном для улавливания образующихся в ходе реакции газов, и вводом для инертного газа с целью продувки системы перед началом эксперимента.

Оценку показателей каталитической активности ИЖ в процессе изомеризации н-гексана проводили путем расчета конверсии ( $X$ , мас. %), селективности образования жидких изокомпонентов ( $S_{i-C_5+}$ , мас. %) и выходу изомеризата ( $B$ , мас. %). В ходе исследований также были определены показатель селективности образования изогексанов ( $S_{i-C_6}$ , мас. %), показатель селективности образования дизамещенных гексанов ( $S_{2,2/2,3-бутанов/i-C_6}$ , мас. %).

Анализ углеводородного состава полученных продуктов проводили газохроматографическим способом. Катализат анализировали на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1 с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм, в качестве разделяющей фазы использовался сквалан. Идентификация компонентов анализируемой смеси проводилась сравнением времени удерживания с эталонными индивидуальными веществами.

Для получения модельного сырья в н-гексан микрошприцем вводили необходимое количество воды. Количество добавки варьировалось в интервале 0...2 мас. %. Исследования проводились при установленных нами ранее технологических параметрах: температура 30 °С, давление 1 атм., соотношение катализатора к субстрату 1:1 [8].

В табл. 1 приведен состав катализата и показатели процесса изомеризации н-гексана в среде полученной хлоралюминатной ионной жидкости в зависимости от содержания воды.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при концентрации воды в н-гексане менее 100 ppm состав реакционной смеси практически не изменяется. При времени контакта 4 ч содержание изомеров гексана в составе катализата составляет 21...22 мас. %, сумма продуктов крекинга (изобутана и изопентана) – 22...23 мас. %, сумма высокомолекулярных продуктов ( $C_{7+}$ ) – 14...15 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания воды в сырье процесса выше 100 ppm способствует увеличению глубины изомеризации; количество изобутана и изопентана в составе изомеризата увеличивается в 1,5 раза, аналогично повышается выход высокомолекулярных продуктов  $C_{7+}$  (табл. 1). В табл. 2 приведен компонентный состав изомеризата в зависимости от со-

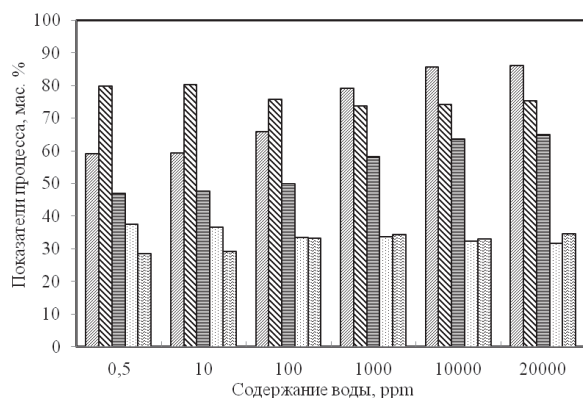
держания воды в сырье при времени контакта 4 ч. Из табл. 2 видно, что содержание изомеров гексана в катализате практически не зависит от содержания воды, что полностью подтверждается данными анализов реакционной массы. Закономерности образования изомеров гексана согласуются с литературными данными [9]. Так, наиболее высокое содержание в составе катализата 2-метилпентана и 2,2-диметилбутана. Необходимо отметить, что состав изомеров гексана отличается от равновесного [10].

**Таблица 1.** Компонентный состав катализата процесса изомеризации н-гексана в среде ионной жидкости в зависимости от содержания воды

| Содержание воды в сырье, ppm | Время, ч | Компонентный состав катализата, мас. % |                                    |                  |                  |                                      |
|------------------------------|----------|----------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|
|                              |          | i-C <sub>4</sub> /н-C <sub>4</sub>     | i-C <sub>5</sub> /н-C <sub>5</sub> | н-C <sub>6</sub> | i-C <sub>6</sub> | i-C <sub>7+</sub> /н-C <sub>7+</sub> |
| 0,5                          | 1        | 2,8/-                                  | 2,4/-                              | 80,0             | 14,0             | 0,8/-                                |
|                              | 2        | 4,1/-                                  | 3,9/0,1                            | 72,2             | 17,0             | 2,5/0,2                              |
|                              | 3        | 5,0/0,3                                | 4,6/0,2                            | 66,0             | 20,3             | 3,3/0,4                              |
|                              | 4        | 11,4/0,7                               | 9,1/0,8                            | 41,2             | 22,5             | 13,3/1,0                             |
| 1                            | 1        | 3/-                                    | 2/-                                | 81,0             | 13,0             | 0,9/0,1                              |
|                              | 2        | 4,1/0,1                                | 3,9/-                              | 72,0             | 17,0             | 2,5/0,3                              |
|                              | 3        | 5,7/0,4                                | 5,2/0,3                            | 64,0             | 21,0             | 2,9/0,5                              |
|                              | 4        | 10,8/0,9                               | 9,2/0,7                            | 42,0             | 23,0             | 12,2/1,2                             |
| 10                           | 1        | 3,6/-                                  | 3,2/-                              | 79,0             | 13,0             | 1,1/0,1                              |
|                              | 2        | 3,8/0,2                                | 4,4/0,1                            | 72,0             | 16,8             | 2,2/0,4                              |
|                              | 3        | 6,0/0,3                                | 4,9/0,5                            | 63,0             | 22,0             | 2,9/0,4                              |
|                              | 4        | 11,0/1,0                               | 9,0/0,7                            | 41,5             | 22,0             | 13,6/1,1                             |
| 100                          | 1        | 3,7/-                                  | 3,1/-                              | 78,0             | 13,3             | 1,6/0,2                              |
|                              | 2        | 4,1/0,3                                | 4,8/0,2                            | 71,0             | 16,0             | 3,3/0,2                              |
|                              | 3        | 5,9/0,4                                | 5,8/0,3                            | 63,7             | 20,1             | 3,3/0,5                              |
|                              | 4        | 14,1/1,0                               | 12,1/1,0                           | 34,5             | 22,4             | 13,6/1,3                             |
| 1000                         | 1        | 4,4/-                                  | 4,8/-                              | 73,6             | 13,7             | 3,2/0,3                              |
|                              | 2        | 5,4/0,4                                | 5,6/0,3                            | 65,5             | 17,8             | 4,1/0,6                              |
|                              | 3        | 9,0/0,6                                | 7,8/0,6                            | 55,0             | 21,7             | 5,0/0,5                              |
|                              | 4        | 15,4/1,3                               | 12,9/1,1                           | 27,3             | 26,0             | 14,8/1,6                             |
| 10000                        | 1        | 5,1/0,1                                | 5,9/0,1                            | 71,0             | 14,5             | 3,0/0,2                              |
|                              | 2        | 6,8/0,4                                | 6,3/0,2                            | 62,5             | 18,1             | 5,2/0,6                              |
|                              | 3        | 12,5/0,7                               | 10,9/0,4                           | 43,3             | 22,7             | 8,5/1,0                              |
|                              | 4        | 18,1/0,9                               | 16,9/0,7                           | 16,5             | 27,0             | 18,4/1,4                             |
| 20000                        | 1        | 5,6/0,1                                | 5,8/0,1                            | 71,0             | 14,1             | 3,0/0,4                              |
|                              | 2        | 7,2/0,3                                | 6,2/0,4                            | 61,0             | 18,4             | 5,9/0,5                              |
|                              | 3        | 12,3/0,6                               | 12,6/0,5                           | 42,5             | 21,9             | 8,7/0,9                              |
|                              | 4        | 19,6/1,0                               | 18,1/0,9                           | 14,0             | 27,5             | 17,8/1,1                             |

**Таблица 2.** Компонентный состав изомеризата в зависимости от содержания воды в сырье при времени контакта 4 ч

| Компонентный состав, мас. % | Содержание воды в сырье, ppm |      |      |      |       |        |        |
|-----------------------------|------------------------------|------|------|------|-------|--------|--------|
|                             | 0,5                          | 1    | 10   | 100  | 1000  | 10 000 | 20 000 |
| изобутан                    | 11,4                         | 10,8 | 11,0 | 14,1 | 15,40 | 18,1   | 19,6   |
| н-бутан                     | 0,7                          | 0,9  | 1,0  | 1,0  | 1,3   | 0,9    | 1,0    |
| изопентан                   | 9,1                          | 9,2  | 9,0  | 12,1 | 12,9  | 16,9   | 18,1   |
| н-пентан                    | 0,8                          | 0,7  | 0,7  | 1,0  | 1,1   | 0,7    | 0,9    |
| 2-метилпентан               | 11,0                         | 10,9 | 10,9 | 10,1 | 12,1  | 13,5   | 13,5   |
| 3-метилпентан               | 4,8                          | 4,7  | 4,7  | 4,6  | 4,7   | 4,6    | 4,5    |
| 2,2-диметилбутан            | 3,7                          | 3,8  | 3,8  | 4,6  | 5,9   | 6,0    | 6,5    |
| 2,3-диметилбутан            | 2,6                          | 2,6  | 2,6  | 2,7  | 2,9   | 2,9    | 3,0    |
| н-гексан                    | 41,2                         | 42,0 | 41,5 | 34,5 | 27,3  | 16,5   | 14,0   |
| $\Sigma i-C_{7+}$           | 13,3                         | 12,2 | 13,6 | 13,6 | 14,8  | 18,4   | 17,8   |
| $\Sigma н-C_{7+}$           | 1,0                          | 1,2  | 1,1  | 1,3  | 1,6   | 1,4    | 1,1    |



**Рисунок.** Зависимость показателей процесса изомеризации *n*-гексана от содержания воды в сырье: – конверсия; – селективность образования компонентов C<sub>5+</sub>; – выход изомеризата; – селективность образования изогексанов (i-C<sub>6</sub>); – селективность образования дизамещенных гексанов (2,2/2,3-диметилбутанов/i-C<sub>6</sub>)

Увеличение глубины изомеризации при содержании воды более 100 ppm в сырье, вероятнее всего, происходит в связи с частичным разложением ионной жидкости на гидроксохлорид алюминия и хлороводород, вследствие чего в реакционной среде образуются дополнительные протоны водорода, которые, как известно, усиливают суперкислотные свойства ионных жидкостей на основе хлорида алюминия [5]. Отметим, что выше определенной концентрации воды выход продуктов изомеризации практически не изменяется. При концентрации влаги в сырье 1...2 мас. % наблюдаются практически равные выходы продуктов процесса изомеризации *n*-гексана в присутствии хлоралюминатной ионной жидкости состава (BMIm-Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>).

Полученные результаты показывают, что интенсификация процесса изомеризации *n*-гексана

происходит в основном за счет протекания побочных реакций крекинга и диспропорционирования.

На рисунке представлен график зависимости показателей процесса изомеризации *n*-гексана от содержания воды в сырье.

При концентрации воды в интервале от 0,1 до 10,0 ppm в сырье процесса изомеризации конверсия выход изомеризата и селективность образования жидких изокомпонентов имеют практически равные значения. При концентрации воды 100 ppm конверсия и выход изомеризата повышаются на 7 и 4 мас. % соответственно. Дальнейшее увеличение содержания воды в сырье до 1 мас. % интенсифицирует процесс изомеризации; конверсия составляет 86 мас. %, выход изомеризата – 56 мас. %. Селективность образования жидких изокомпонентов и селективность образования изогексанов понижаются на 12 и 8 мас. % при повышении содержания воды в сырье до 2 мас. %, что связано со значительным содержанием в составе изомеризата продуктов крекинга и диспропорционирования. Важно отметить, что реализованные в промышленности методы подготовки сырья, необходимые для современных низкотемпературных катализаторов изомеризации на основе хлорированной окиси алюминия, могут быть успешно применены и в случае использования в качестве каталитических систем, хлоралюминатных ионных жидкостей. Использование адсорбционных колонн, заполненных цеолитами, для осушки сырья в составе действующих установок изомеризации позволяет значительно уменьшать количество влаги в сырье до 0,5...10,0 ppm.

Результаты полученных экспериментальных данных показывают, что содержание в промышленных фракциях легких алканов влаги в пределах 10...50 ppm не оказывает влияния на показатели процесса изомеризации и, вероятнее всего, не приводит к химическому разложению каталитического комплекса на основе хлоралюминатных ионных жидкостей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Ионные жидкости в каталитических превращениях олефинов и диенов // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 5. – С. 31–38.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. – 2002. – V. 49. – P. 182–183.
- Hommelot M. Recycling of ionic liquid catalyst: WO № 075224 A3. 03.05.10.
- Yoo K., Namboodiri V.V., Varma R.S. Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene // J. Catal. – 2004. – V. 222. – P. 511–514.
- Zhang R., Meng X.H., Liu Z.C., et al. Isomerization *n*-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – № 21. – P. 8205–8210.
- Meyer C., Wasserscheid P. Effective *n*-octane isomerization under exceptionally mild conditions using a novel class of superacidic ionic liquids // Chem. Com. – 2010. – V. 46. – P. 7625–7627.
- Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Давлетшин А.Р., Баулин О.А. Зависимости между кислотными и каталитическими свойствами ионных жидкостей в реакции изомеризации *n*-гексана // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 2. – С. 103–107.
- Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Давлетшин А.Р. Анализ технологических параметров процесса изомеризации легких алканов на ионных жидкостях // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47 – № 1. – С. 75–79.
- Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985. – 192 с.
- Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

Поступила 15.01.2013 г.



УДК 544.452.2

## ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК МОЛИБДАТА И ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

Л.О. Роот, Т.В. Коновчук, К.С. Сморгина

Томский политехнический университет

E-mail: tolbanova@mail.ru

Изучено влияние добавок молибдата и вольфрамата натрия на состав продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе. Добавки данных солей повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с нанопорошком алюминия только при малом их содержании: 0,1...0,4 мас. %. При этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания возросло приблизительно на 36...37 %, что может быть использовано в технологии производства нитрида алюминия, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с указанными добавками связано с их каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.

### Ключевые слова:

Алюминий, молибдат натрия, вольфрамат натрия, нанопорошок, электрический взрыв, параметры активности, нитрид алюминия, синтез сжиганием, связывание азота воздуха, продукты сгорания, тепловой взрыв.

### Key words:

Aluminium, sodium molybdate, sodium tungstate, nanopowder, electrical explosion, activity parameters, aluminium nitride, combustion synthesis, air nitrogen binding, combustion products, heat explosion.

### Введение

Для синтеза нитрида алюминия в промышленности наиболее широко используется карботермический метод: восстановление оксида алюминия графитом в потоке азота при 1600...1800 °С [1]. Длительное время считалось, что кислород в процессе химического связывания азота — синтеза нитридов — ухудшает качество и снижает их выход [2].

Другим направлением в науке по химическому связыванию азота было создание восстановительной среды при низких температурах [3], но в таких условиях связывание азота имеет лишь препаративное значение.

В работе [4] нитрид алюминия был получен путем сжигания нанопорошка (НП) алюминия в воздухе с использованием в качестве добавок НП молибдена и вольфрама, содержание которых в смеси превышало 9,1 мас. %. Себестоимость НП молибдена и вольфрама очень высока, в связи с этим для синтеза нитридов необходимо найти замену дорогостоящим добавкам. В работе предлагается для синтеза нитрида алюминия использовать НП алюминия с добавками солей (молибдата и вольфрамата натрия).

Целью настоящей работы являлось определение влияния добавок молибдата и вольфрамата натрия на выход нитрида алюминия в конечных продуктах сгорания в воздухе нанопорошка алюминия.

### Характеристики исходных материалов и методики исследования

Использованный в работе НП алюминия был получен в условиях электрического взрыва проводника (ЭВП) в установке УДП-4Г (рис. 1) в среде аргона [4].

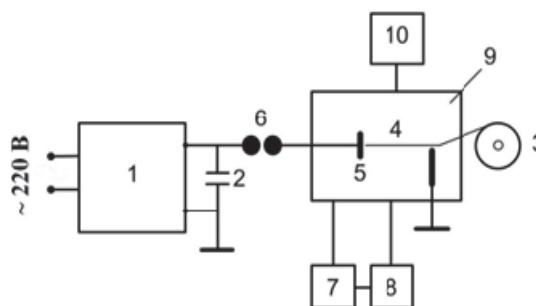


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП-4Г: 1) источник питания; 2) накопитель энергии; 3) механизм подачи проволоки; 4) взрываемый отрезок проволоки; 5) высоковольтный электрод; 6) коммутатор; 7) накопитель порошка; 8) вентилятор; 9) камера; 10) система вакуумирования и подачи газа

Установка работает следующим образом. Взрываема проволока с помощью механизма подачи 3 непрерывно движется во взрывную камеру 9. В это время происходит зарядка емкостного накопителя 2 от источника питания 1. При достижении проволокой пробивного зазора происходит взрыв отрезка проволоки 4. Образующийся аэрозоль с помощью вентилятора 8 поступает в накопитель 7, где НП отделяется от аргона. Рабочее напряжение, подаваемое на проводник, регулируется с помощью коммутатора 6. Частота взрывов составляет около 1 Гц. Производительность установки для алюминия составляет 50 г/ч [4].

По данным ДТА были рассчитаны параметры активности НП [5]: температура начала окисления ( $T_{н.о.}$ , °С), степень окисленности ( $\alpha$ , %), максимальная скорость окисления ( $V_{max}$ , мг/с) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H$ , Дж/г) исходного НП алюминия и его смесей с солями (молибдатом и вольфраматом натрия).

Состав конечных продуктов сжигания НП алюминия в воздухе и выход нитрида алюминия были определены с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3), в диапазоне углов  $10...90^\circ$ .

Электронно-микроскопические фотографии исходного НП алюминия получали с использованием растрового электронного микроскопа Jeol-840.

### Результаты экспериментов и обсуждение

НП алюминия состоял из частиц диаметром 100 нм, но присутствовали и частицы большего диаметра — порядка 200 нм (рис. 2). Вместе с тем присутствовали частицы и меньшего диаметра (50...60 нм). Форма частиц была близка к сферической, имелись отдельные агломераты частиц, которые были частично спечены. Площадь удельной поверхности (по БЭТ) составляла  $\sim 12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

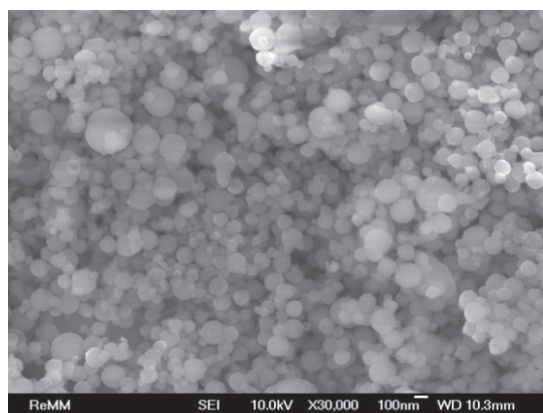


Рис. 2. Микрофотография нанопорошка алюминия, полученного с помощью электрического взрыва проводников в среде газообразного аргона

По данным РФА на рентгенограмме НП алюминия присутствовала одна фаза — металлический алюминий, а оксидно-гидроксидная оболочка, по-

видимому, рентгенаморфна, и ее рефлексы на рентгенограмме отсутствовали.

Процесс окисления НП алюминия при нагревании в воздухе протекал относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, переходил в режим горения. Процесс имел три стадии: после инициирования происходило распространение тепловых волн по поверхности образца (первая — низкотемпературная — стадия, менее  $600^\circ\text{C}$ ), затем происходило резкое увеличение скорости роста массы и горение, которое охватывало весь образец: его температура значительно возрастала (вторая — высокотемпературная — стадия,  $2200...2400^\circ\text{C}$ ), после чего наступала третья стадия — охлаждение (рис. 3). Наблюдался один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождавшийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до  $2403 \text{ Дж/г}$  и  $24\%$ , соответственно).

По данным термограммы были рассчитаны четыре параметра активности НП алюминия, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры химической активности нанопорошка алюминия без добавок

| Обозначение образца | Масса образца, мг | $T_{н.о.г}, ^\circ\text{C}$ | $Q_{\text{max}}, \text{ Дж/г}$ | $\alpha_{660}, \%$ | $\alpha_{900}, \%$ | $V_{\text{max}}, \text{ мг/с}$ |
|---------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| КС-0                | 4,806             | 400                         | 5360                           | 54,8               | 70,3               | 1,8                            |

Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 4): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия. Необходимо отметить, что 100%-й по интенсивности рефлекс относился к фазе нитрида алюминия. Соотношение  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  по данным РФА в продуктах полного сгорания составляло 4:1.

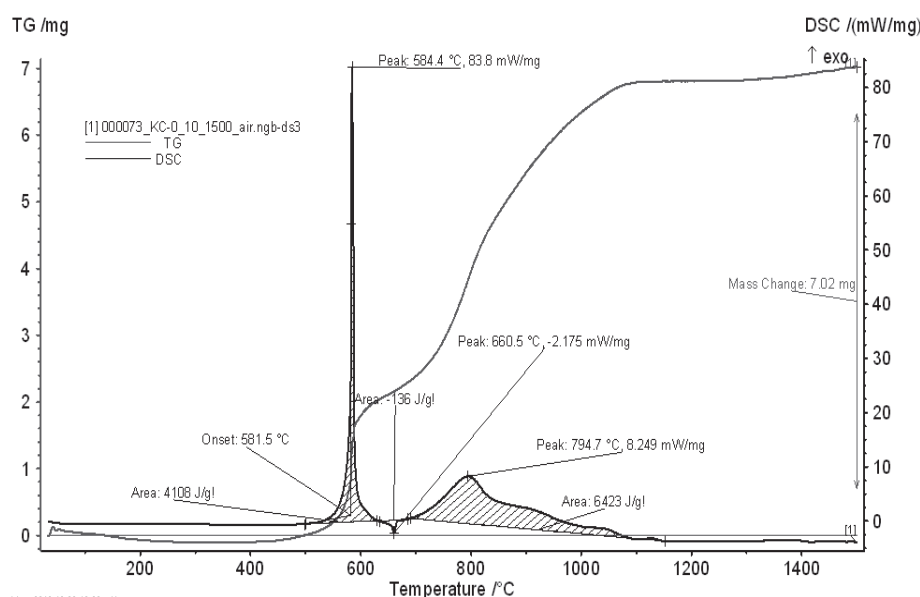


Рис. 3. Термограмма исходного нанопорошка алюминия

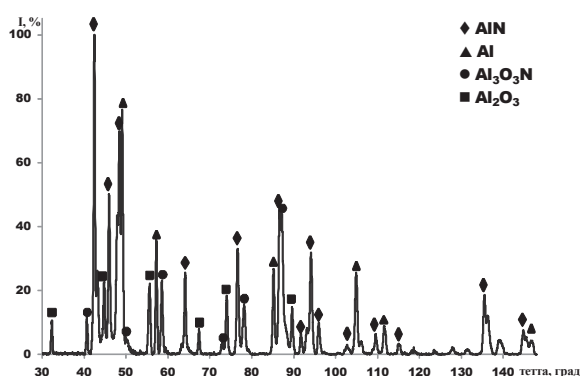


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

Выбор добавок в виде солей (молибдата и вольфрамата натрия) связан с их составом. При нагревании молибдата и вольфрамата натрия газообразные продукты не выделяются, т. е. нагревание смесей НП алюминия является безопасным и более выгодным с точки зрения технологии получения продуктов сжигания.

Для изучения термической устойчивости смесей НП алюминия с молибдатом и вольфраматом натрия были записаны термограммы в неизотермическом режиме нагрева со скоростью 10 град/мин в воздухе.

Типичные термограммы смесей НП алюминия с молибдатом и вольфраматом натрия представлены на рис. 5.

На основании данных полученных термограмм были рассчитаны параметры химической активности для смесей НП алюминия с молибдатом натрия (табл. 2) и вольфраматом натрия (табл. 3).

При увеличении содержания добавки молибдата натрия происходило повышение температуры начала окисления (на 30 °С). Наибольшая степень окисленности (на первой стадии окисления НП алюминия) наблюдалась в смесях с добавками 0,2 и 0,4 мг соли. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению степени окисленности. При максимальной добавке (1,6 мг) значения степени окисленности становилось меньше

значения степени окисленности НП алюминия без добавок. Использование добавки 0,2 мг приводило к максимальному повышению скорости окисления (до 2,0 мг/с), а дальнейшее увеличение содержания добавки приводило к снижению скорости до 0,3 мг/с, что в пять раз ниже скорости окисления НП алюминия без добавок. Также необходимо отметить, что при добавлении 0,2 мг молибдата натрия наблюдалось максимальное значение теплового эффекта.

Таблица 2. Параметры химической активности смесей нанопорошка алюминия с молибдатом натрия

| Обр. | Содержание соли<br>мольн. % | мас. % | Масса образца, мг | $T_{н.о.}$ , °С | $\alpha_{660}$ , % | $\alpha_{1500}$ , % | $V_{max}$ , мг/с | $\Delta H$ , Дж/г |
|------|-----------------------------|--------|-------------------|-----------------|--------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| S-0  | 0,0                         | 0,000  | 5,286             | 350             | 31,3               | 66,4                | 1,5              | 5360              |
| S-1  | 0,1                         | 0,050  | 4,874             | 350             | 32,5               | 73,4                | 0,3              | 4575              |
| S-2  | 0,2                         | 0,085  | 5,341             | 350             | 48,6               | 48,6                | 2,0              | 9388              |
| S-3  | 0,4                         | 0,150  | 5,111             | 375             | 49,1               | 68,6                | 0,3              | 9084              |
| S-4  | 0,8                         | 0,270  | 5,027             | 350             | 32,0               | 73,0                | 0,3              | 4431              |
| S-5  | 1,6                         | 0,500  | 5,310             | 380             | 30,4               | 70,4                | 0,3              | 4550              |

Таблица 3. Параметры химической активности смеси нанопорошка алюминия с вольфраматом натрия

| Обр. | Содержание соли<br>мольн. % | мас. % | Масса образца, мг | $T_{н.о.}$ , °С | $V_{max}$ , мг/с | $\alpha_{660}$ , % | $\alpha_{1500}$ , % | $Q_{max}$ , Дж/г |
|------|-----------------------------|--------|-------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| KS-0 | 0,0                         | 0,000  | 5,286             | 350             | 1,5              | 31,3               | 66,4                | 5360             |
| KS-1 | 0,1                         | 0,056  | 5,321             | 400             | 0,9              | 32,1               | 65,7                | 5539             |
| KS-2 | 0,2                         | 0,095  | 4,847             | 300             | 1,8              | 35,7               | 69,6                | 5819             |
| KS-3 | 0,4                         | 0,168  | 5,252             | 350             | 1,8              | 50,7               | 68,7                | 9543             |
| KS-4 | 0,8                         | 0,325  | 4,774             | 375             | 2,0              | 34,4               | 66,6                | 5823             |
| KS-5 | 1,6                         | 0,616  | 5,168             | 370             | 0,3              | 31,1               | 64,3                | 5133             |

Максимальный тепловой эффект при использовании в качестве добавки вольфрамата натрия наблюдался в образце KS-3 (0,4 мг) и составлял 9543 Дж/г. При данном содержании добавки на первой стадии окислилось 50,7 % алюминия, что являлось максимальным значением по отношению к остальным образцам. Добавление вольфрамата натрия первоначально приводило к снижению скорости окисления до 0,9 мг/с, а затем — к её увеличению до 2,0 мг/с (при использовании добавки

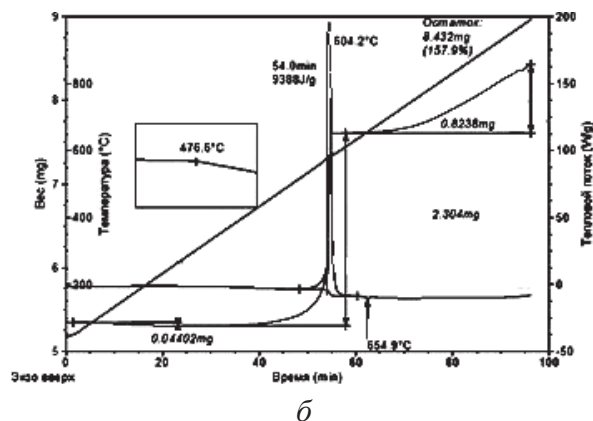
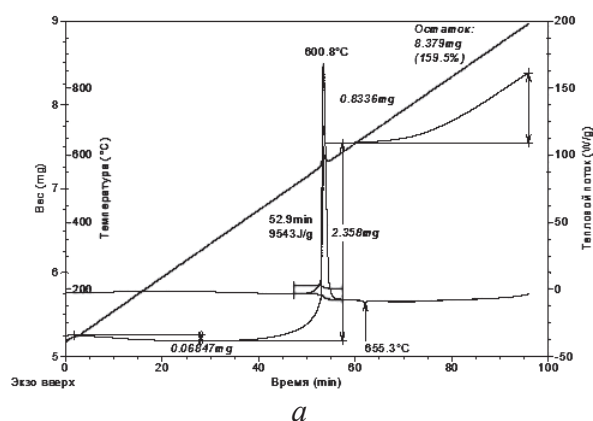


Рис. 5. Термограммы нанопорошка алюминия с добавками: а) вольфрамата натрия; б) молибдата натрия

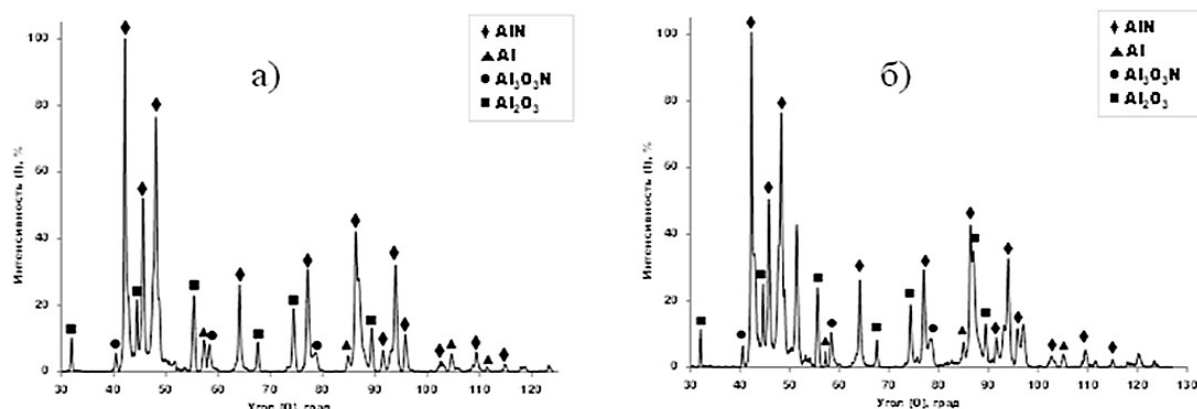


Рис. 6. Рентгенограммы продуктов сгорания смесей НП алюминия: а) с молибдатом натрия; б) с вольфрамом натрия

0,8 мг). Наибольшая добавка (1,6 мг) снижала скорость окисления до минимального для данной серии значения, равного 0,3 мг/с.

Типичные рентгенограммы продуктов сгорания НП алюминия в смесях с молибдатом и вольфрамом натрия представлены на рис. 6.

Продукты сгорания состояли из следующих кристаллических фаз: нитрида алюминия, оксинитрида алюминия, оксида алюминия и остаточного несгоревшего алюминия. Основные по интенсивности рефлексы и 100%-й рефлекс соответствовали фазе нитрида алюминия.

Отнесение рефлексов на полученных рентгенограммах проведено в соответствии с картотеккой JCPDS ICDD, результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Состав продуктов сгорания смеси НП алюминия с молибдатом натрия (S-0...S-5) и с вольфрамом натрия (KS-0...KS-5)

| Обр. | Содержание соли |        | Интенсивность 100%-го рефлекса AlN, абс. | Интенсивность 100%-го рефлекса Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N, абс. | Интенсивность 100%-го рефлекса Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , абс. |
|------|-----------------|--------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|      | мольн. %        | мас. % |                                          |                                                                        |                                                                      |
| S-0  | 0,0             | 0,000  | 1141                                     | 492                                                                    | 248                                                                  |
| S-1  | 0,1             | 0,050  | 1463                                     | 140                                                                    | 292                                                                  |
| S-2  | 0,2             | 0,085  | 1425                                     | 110                                                                    | 322                                                                  |
| S-3  | 0,4             | 0,150  | 1564                                     | 134                                                                    | 239                                                                  |
| S-4  | 0,8             | 0,270  | 1088                                     | 178                                                                    | 181                                                                  |
| S-5  | 1,6             | 0,500  | 936                                      | 118                                                                    | 173                                                                  |
| KS-0 | 0,0             | 0,000  | 1141                                     | 492                                                                    | 248                                                                  |
| KS-1 | 0,1             | 0,056  | 1406                                     | 138                                                                    | 283                                                                  |
| KS-2 | 0,2             | 0,095  | 1556                                     | 160                                                                    | 450                                                                  |
| KS-3 | 0,4             | 0,168  | 1389                                     | 144                                                                    | 440                                                                  |
| KS-4 | 0,8             | 0,325  | 1324                                     | 124                                                                    | 465                                                                  |
| KS-5 | 1,6             | 0,616  | 1035                                     | 98                                                                     | 169                                                                  |

При введении добавки молибдата натрия существенно повышалась интенсивность 100 %-го рефлекса: для 0,1 мас. % — на 28, для 0,2 мас. % — на 25 и для 0,4 мас. % — на 37 %. Одновременно более чем в четыре раза сократился выход оксинитрида алюминия, содержание оксида алюминия в то же время практически не изменилось. Для образцов 5 и 6 наблюдалось снижение интенсивно-

сти 100%-х рефлексов нитрида алюминия, оксинитрида алюминия и оксида алюминия.

Таблица 5. Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей НП алюминия с молибдатом натрия

| Обр. | Содержание соли |        | Интенсивность 100%-х рефлексов фаз, отн. |                                   |                                |                 | Соотношение рефлексов              |                                                                  |                     |
|------|-----------------|--------|------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------|
|      | мольн. %        | мас. % | AlN                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sup>0</sup> | AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·N/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AlN/Al <sup>0</sup> |
| S-0  | 0,0             | 0,000  | 100                                      | 45                                | 25                             | 75              | 4,0                                | 1,8                                                              | 1,3                 |
| S-1  | 0,1             | 0,050  | 100                                      | 10                                | 20                             | 35              | 5,0                                | 0,5                                                              | 2,9                 |
| S-2  | 0,2             | 0,085  | 100                                      | 9                                 | 22                             | 10              | 4,5                                | 0,4                                                              | 10,0                |
| S-3  | 0,4             | 0,150  | 100                                      | 10                                | 18                             | 7               | 5,5                                | 0,6                                                              | 14,3                |
| S-4  | 0,8             | 0,270  | 100                                      | 18                                | 18                             | 38              | 5,5                                | 1,0                                                              | 2,6                 |
| S-5  | 1,6             | 0,500  | 100                                      | 12                                | 19                             | 24              | 5,3                                | 0,6                                                              | 4,2                 |

Для всех образцов характерно, что фаза нитрида алюминия представлена 100%-м рефлексом. При введении добавки молибдата натрия относительное содержание оксинитрида снижалось в несколько раз (табл. 5). Также снижалось, более чем в два раза относительное содержание несгоревшего алюминия. Соотношение фаз AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии добавки повышалось с 4,0 до 5,5 максимально. Также увеличивалась доля остаточного алюминия, перешедшего в нитрид: соотношение AlN/Al<sup>0</sup> возросло с 1,3 для НП алюминия без добавок до 14,3 максимально для образца 4 (0,4 мас. % добавки).

При сравнении абсолютных интенсивностей продуктов сгорания различных смесей НП алюминия с вольфрамом натрия (табл. 3) обнаружено, что максимальный рефлекс, соответствующий нитриду алюминия, увеличивался только для малых добавок: для 0,1 мас. % — на 23 %, а для 0,2 мас. % — на 36 %. Повышение содержания добавки с 0,4 мас. % приводило к снижению абсолютной интенсивности 100%-го рефлекса нитрида алюминия. При введении добавки с ростом ее содержания монотонно снижалась интенсивность 100%-го рефлекса оксинитрида алюминия. Одновременно возрастала ин-

тенсивность 100%-го рефлекса фазы оксида алюминия.

В табл. 6 приведены результаты определения содержания кристаллических фаз продуктов сгорания смесей НП алюминия с вольфраматом натрия.

**Таблица 6.** Значения относительного содержания кристаллических фаз в продуктах сгорания смесей НП алюминия с вольфраматом натрия

| Обр. | Содержание соли |        | Интенсивность 100%-х рефлексов фаз, отн. |                                |                                |                 | Соотношение рефлексов             |                                                                |                     |
|------|-----------------|--------|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|
|      | мольн. %        | мас. % | AlN                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sup>0</sup> | Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AlN/Al <sup>0</sup> |
| KS-0 | 0,0             | 0,000  | 100                                      | 45                             | 25                             | 75              | 4,0                               | 1,8                                                            | 1,3                 |
| KS-1 | 0,1             | 0,056  | 100                                      | 10                             | 22                             | 33              | 4,5                               | 0,5                                                            | 3,0                 |
| KS-2 | 0,2             | 0,095  | 100                                      | 11                             | 28                             | 25              | 3,6                               | 0,4                                                            | 4,0                 |
| KS-3 | 0,4             | 0,168  | 100                                      | 11                             | 32                             | 35              | 3,1                               | 0,3                                                            | 2,9                 |
| KS-4 | 0,8             | 0,325  | 100                                      | 10                             | 35                             | 7               | 2,9                               | 0,3                                                            | 14,3                |
| KS-5 | 1,6             | 0,616  | 100                                      | 10                             | 18                             | 11              | 5,5                               | 0,5                                                            | 9,1                 |

Для этой серии образцов продуктов сгорания также характерно, что основной кристаллической фазой являлся нитрид алюминия: в продуктах сгорания ему соответствовал 100%-й рефлекс. Относительная интенсивность рефлексов других фаз изменялась в зависимости от содержания в смеси добавки вольфрамата натрия. С введением добавки 0,1 мас. % резко уменьшалось содержание оксинитрида алюминия (с 45 до 10 %), но дальнейшее увеличение добавки практически не влияло на содержание оксинитрида алюминия. Добавка не оказывала существенного влияния на относительное содержание оксида алюминия. В то же время с введением добавки (0,1 мас. %), так же как и в случае с оксинитридом алюминия, резко снижалось содержание несгоревшего алюминия (с 75 до 33 %). Для малых добавок с ростом ее содержания соотношение AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижалось за исключением об-

разца с максимальным содержанием (1,6 мас. %) вольфрамата натрия, для которого это соотношение возрастало до 5,5 в сравнении с НП алюминия без добавок – 4,0. Так же и для серии с молибдатом натрия происходило повышение соотношения AlN/Al<sup>0</sup> с 1,3 до 14,3 раз, что можно объяснить каталитическим действием добавки, приводящим к трансформированию остаточного алюминия в нитрид алюминия при горении.

### Выводы

1. Экспериментально доказано, что добавки солей (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) повышают абсолютное содержание фазы нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей с НП алюминия только при малом содержании добавки (0,1; 0,2; 0,4 мас. %), при этом абсолютное содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания возрастает на 37 и 36 %, соответственно.
2. Установлено, что повышение выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания смесей нанопорошка алюминия с добавками связано с их каталитическим действием и снижением содержания остаточного алюминия в конечных продуктах.
3. Изученные добавки не оказывают существенного влияния на температуру начала окисления нанопорошка алюминия в воздухе. Каталитическое действие добавок происходит на второй стадии окисления при повышенной температуре.
4. В технологии производства нитрида алюминия могут быть использованы изученные добавки для повышения выхода на 36...37 %, если добавки не оказывают существенного влияния на электрофизические свойства конечного продукта или не ухудшают механические характеристики консолидированного нитрида алюминия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ НИР 3.3055.2011 и при частичной поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1978. – 356 с.
2. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 260 с.
3. Денисов Н.Т., Кобелева С.И., Шестаков А.Ф. Механизм восстановления молекулярного азота до гидразина гидроксидом двухвалентного хрома // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 4. – С. 528–533.
4. Толбанова Л.О., Ильин А.П. Формирование нитевидных кристаллов в промежуточных продуктах горения в воздухе нанопорошка алюминия и его смесей с нанопорошками молибдена и вольфрама // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 74–77.
5. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.

*Поступила 05.02.2013 г.*

УДК 543.544.45

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА НИКЕЛЯ

Е.А. Пахнутова, Ю.Г. Слизов

Томский государственный университет  
E-mail: kirichenkozhenya160189@yandex.ru

Синтезированы хелатсодержащие хроматографические сорбенты с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с помощью последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля. Исследованы их структурные и хроматографические характеристики физико-химическими методами. Показано, что полученные сорбенты могут применяться в газовой хроматографии для разделения легких олефиновых, ароматических, насыщенных углеводородов, а также спиртов, альдегидов и кетонов.

### Ключевые слова:

Газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты, ацетилацетон.

### Key words:

Gas chromatography, chelating packing sorbents, acetylacetone.

Создание новых сорбционных материалов с применением координационных соединений хелатного типа для модифицирования различных хроматографических сорбентов позволяет целенаправленно изменять структурные характеристики поверхности, природу межмолекулярных взаимодействий и оказывает влияние на селективность и эффективность разделения, что существенно расширяет возможности газохроматографического анализа разнообразных классов органических соединений [1, 2]. Повышенный интерес к таким модифицирующим добавкам вызван спецификой их химической природы, обуславливающей особое поведение в ходе хроматографического процесса [3, 4]. Так, склонность хелатов к проявлению различных специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат, а также значительная термическая стабильность по сравнению с обычными координационными соединениями делают их перспективными для получения многофункциональных высокоселективных сорбентов и неподвижных фаз [5].

Большое число известных внутрикомплексных соединений обеспечивает варьирование свойств сорбентов в широких пределах за счет изменения природы лигандов, металлов и характеристик поверхности носителя. Их использование в составе сорбционных материалов в определенной мере ограничено растворимостью в неподвижных фазах [6], термической устойчивостью и прочностью связывания с поверхностью сорбента [7]. Хелаты на основе ацетилацетоната никеля после химического закрепления на поверхности сорбента выгодно отличаются термической стабильностью, что позволяет использовать их в газовой хроматографии для разделения широкого вида веществ.

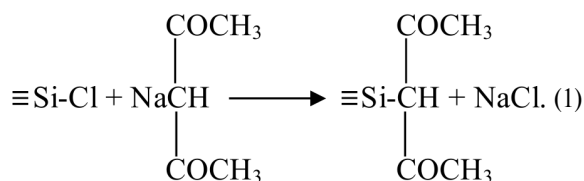
Целью работы являлась разработка способа синтеза сорбентов с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с помощью последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования.

В качестве матрицы использовали силикагель отечественного производства марки Силохром С-120, к основным преимуществам которого относятся устойчивость к механическим и термическим воздействиям, а также незначительная собственная каталитическая активность [8]. Поверхность Силохрома покрыта гидроксильными группами, что обуславливает его способность к целенаправленному модифицированию.

Дополнительную активацию поверхности силикагеля проводили кипячением в разбавленной азотной кислоте в течение 2 ч с последующей сушкой при 200 °С в течение 6 ч [9]. После этого поверхность Силохрома подвергали хлорированию при комнатной температуре и постоянном перемешивании с использованием тионилхлорида в растворе хлористого метилена, предварительно осушенного хлористым кальцием с последующей перегонкой при нагревании на водяной бане. Избыток растворителя удаляли при пониженном давлении [10].

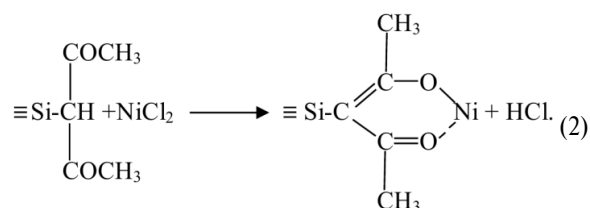
Степень хлорирования поверхности определяли титрованием Силохрома, суспензированного в дистиллированной воде, раствором щелочи в присутствии метиленового оранжевого. При использовании чистого тионилхлорида степень хлорирования силикагеля достигает 96 %.

В качестве лиганда-модификатора поверхности использовали ацетилацетон, при этом для проведения химической реакции на поверхности сорбента синтезировали натриевую соль ацетилацетона. На стадии введения лиганда (1) полученную соль растворяли в диметилформамиде (ДМФА) и наносили на поверхность хлорированного силикагеля путем постепенного испарения растворителя из раствора.





На заключительном этапе модифицированный сорбент обрабатывали этанольным раствором хлорида никеля (2). Структура синтезированного сорбента может быть представлена следующим образом:

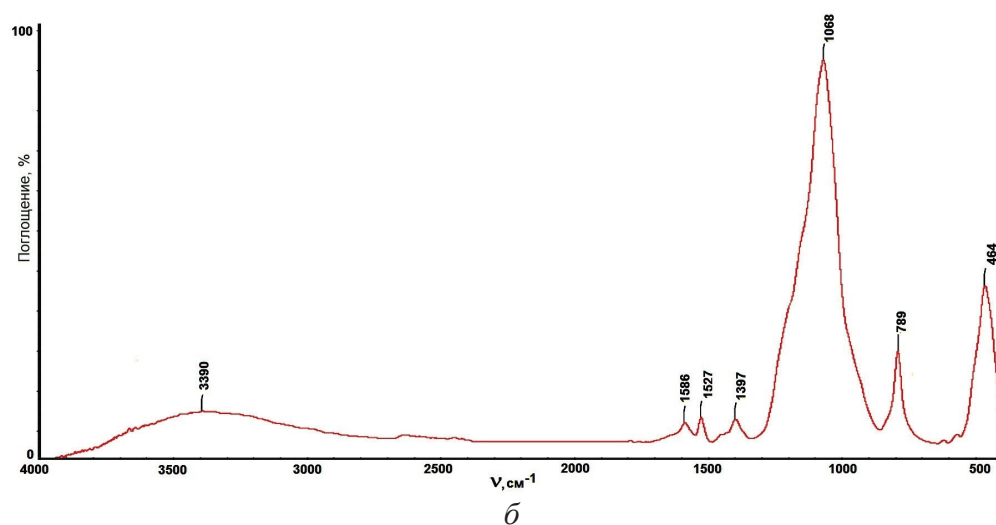
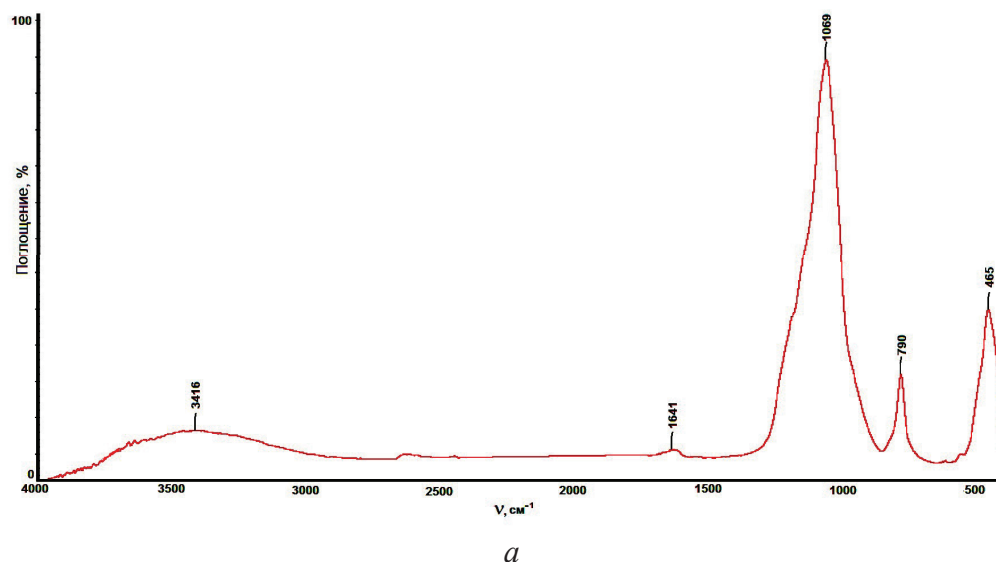


С помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar II (3020) производства Micromeritics (США) проведена оценка параметров площади удельной поверхности и пористости сорбентов. Использовали объемный вариант сорбционного метода. Площадь удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ в автоматическом режиме после вакуумирования при 200 °С в течение

2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что нанесение на поверхность носителя комплексных соединений хелатного типа приводит к уменьшению площади удельной поверхности и, соответственно, пористости, что связано с удерживанием комплексов краями крупных пор и закрытием мелких.

**Таблица 1.** Площадь удельной поверхности и пористость полученных образцов

| Сорбент                                | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (относ. погрешность $\Delta \pm 10\%$ ) | Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний размер пор, нм |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| Силохром С-120                         | 112                                                                  | 1                                       | 37                     |
| Силохром С-120 после хлорирования      | 102                                                                  | 1                                       | 35                     |
| Силохром С-120 + ацетилацетонат никеля | 93                                                                   | 1                                       | 33                     |



**Рис. 1.** ИК-спектры исходного Силохрома С-120 (а) и химически модифицированного ацетилацетонатом никеля (б)

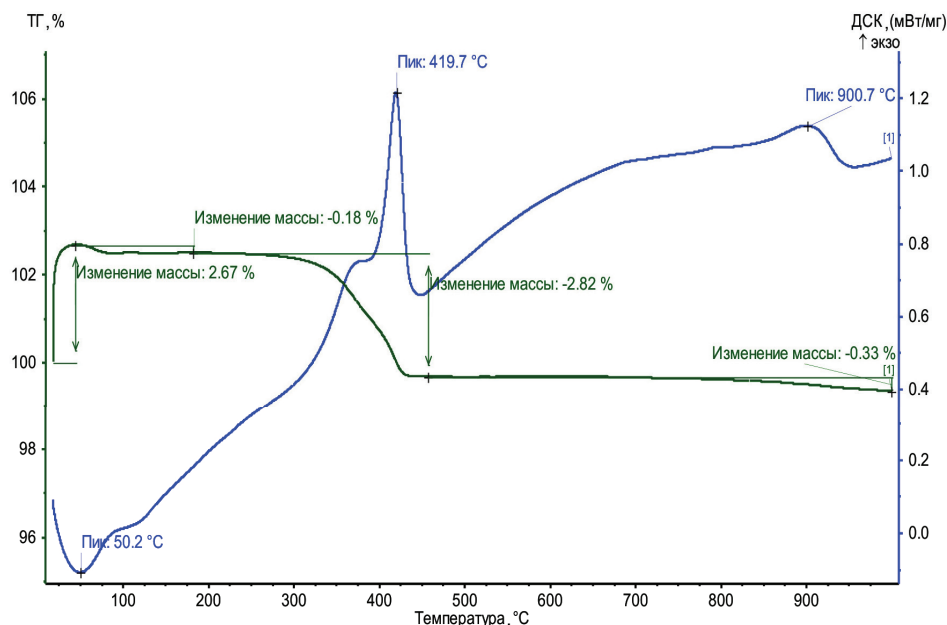


Рис. 2. Термограмма Силохрома С-120, модифицированного ацетилацетонатом никеля

Структуру синтезированных хелатов и модифицированных сорбентов оценивали по ИК-спектрам, полученным с использованием спектрофотометра фирмы Thermo Nicolet NEXUS FT-IR.

ИК-спектры записывали в области  $4000...400\text{ см}^{-1}$ . Для идентификации хелатов на поверхности сорбента сравнивали их спектры со спектрами Силохрома С-120 (рис. 1, а). Широкая полоса поглощения в области  $3450...3350\text{ см}^{-1}$  и полоса  $1650\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным  $\nu$ - и деформационным  $\delta$ -колебаниям ОН-связей. Для силикатного каркаса характерны полосы поглощения в области  $1350...750\text{ см}^{-1}$  и  $600...400\text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями связей Si—O—Si.

В ИК-спектре модифицированного сорбента (рис. 1, б) появляются полосы поглощения валентных колебаний сопряженных  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $\nu(\text{C}=\text{O})$  связей хелатного кольца при  $1587$  и  $1527\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения с максимумом  $1397\text{ см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями хелатного кольца.

Термическую устойчивость хроматографических сорбентов определяли по результатам термogravиметрического анализа на приборе Netzsch STA 449 С в интервале температур  $25...1000\text{ °C}$ .

При нагревании в атмосфере воздуха модифицированного сорбента в интервале от  $50$  до  $100\text{ °C}$  (рис. 2) наблюдается небольшое уменьшение массы образца, что связано с удалением адсорбированной воды (эндоэффект). Термическое разложение ацетилацетоната никеля начинается при  $260\text{ °C}$ , при этом максимум тепловыделения (экзоэффект) достигается при  $419\text{ °C}$  и характеризуется  $2,82\%$ -м уменьшением массы сорбента.

Хроматографические исследования сорбентов проводили на хроматографе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом ре-

жиме. Использовали стеклянные колонки длиной  $1,2\text{ м}$  и внутренним диаметром  $3\text{ мм}$ . Скорость газа-носителя (гелий) —  $30\text{ см}^3/\text{мин}$ .

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям были рассчитаны термодинамические параметры удерживания, индексы Ковача и коэффициенты полярности Роршайндера, рассчитанные по отношению к Карбопаку В [11].

Таблица 2. Индексы удерживания (RI) и коэффициенты полярности тестовых веществ (X, Y, Z, U) на исследуемых сорбентах при  $150\text{ °C}$

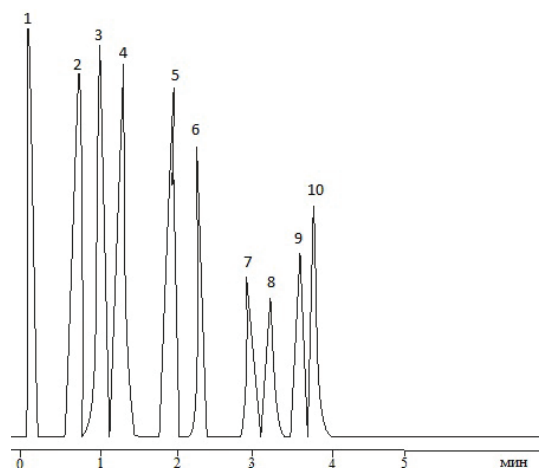
| Сорбент                   | Бензол |      | Бутанон-2 |      | Нитрометан |      | Этанол |      |
|---------------------------|--------|------|-----------|------|------------|------|--------|------|
|                           | RI     | X    | RI        | Z    | RI         | U    | RI     | Y    |
| Силохром С-120            | 641    | 0,80 | 1013      | 5,37 | 860        | 5,02 | 862    | 5,66 |
| Силохром С-120 + Ni(acac) | 611    | 0,50 | 950       | 4,74 | 830        | 4,72 | 836    | 5,10 |

Тестовые вещества, применяемые для определения полярности, характеризуют различные типы специфических межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат: бензол (X) —  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие; этанол (Y) — образование водородной связи с электронно-донорными функциональными группами сорбента; метилэтилкетон (Z) — ориентационное взаимодействие, донорно-акцепторное комплексобразование; нитрометан (U) — ориентационное, протонно-акцепторное взаимодействие. Значения индексов удерживания и коэффициентов Роршайндера (табл. 2) указывают на уменьшение полярности сорбента с привитыми слоями ацетилацетоната никеля по сравнению с Силохромом С-120 в отношении всех тестовых соединений. При этом меньшую полярность ацетилацетонат никеля проявляет к соединениям, склонным к  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию (бензолу).

**Таблица 3.** Изостерическая теплота адсорбции ( $\Delta Q$ , кДж/моль) и парциальная мольная энтальпия растворения ( $\Delta H$ , кДж/моль) веществ на полученных сорбентах

| Сорбент                   | Нитрометан |            | Бутанон-2  |            | Этанол     |            | Бензол     |            | Гептен-1   |            |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                           | $\Delta Q$ | $\Delta H$ | $\Delta Q$ | $\Delta H$ | $\Delta Q$ | $\Delta H$ | $\Delta Q$ | $\Delta H$ | $\Delta Q$ | $\Delta H$ |
| Силохром С-120            | 5,31       | 31,95      | 9,06       | 64,56      | 7,03       | 54,74      | 6,83       | 53,16      | 4,89       | 45,34      |
| Силохром С-120 + Ni(асас) | 3,85       | 28,66      | 7,57       | 59,32      | 6,33       | 48,97      | 5,58       | 46,05      | 3,34       | 42,79      |

Газохроматографическая полярность как способность сорбента к различным видам взаимодействий характеризуется величинами термодинамических характеристик (табл. 3).



**Рис. 3.** Хроматограмма разделения смеси легких углеводородов на сорбенте Силохром С-120 + Ni(асас): 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – пропилен, 7 – изобутан, 8 – бутан, 9 – изопентан, 10 – пентан

При модифицировании Силохрома С-120 ацетилацетонатом никеля теплоты адсорбции и парциальные мольные энтальпии растворения для исследуемых классов веществ значительно уменьшаются, что особенно отражается на межмолекулярном взаимодействии с полярными молекулами, склонными к донорно-акцепторному комплексообразованию. Снижение суммарной полярности

модифицированного сорбента может происходить по причине экранирования лигандами хелата атома никеля, характеризующегося недостатком электронной плотности и склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию с нуклеофильными соединениями.

### Выводы

1. Синтезированы новые сорбенты для газоадсорбционной хроматографии на основе Силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетоната никеля с использованием последовательной сборки на поверхности носителя через стадию хлорирования силикагеля.
2. Определена площадь удельной поверхности и пористость полученных образцов. Показано, что при модифицировании сорбентов площадь удельной поверхности уменьшается от 112 до 93 м<sup>2</sup>/г. С помощью ИК-спектроскопии доказано закрепление комплексов на поверхности Силохрома. По результатам термического анализа установлено, что полученный сорбент обладает значительной термической стабильностью: его использование возможно до 260 °С.
3. Рассчитаны характеристики удерживания тестовых соединений Роршайндера. Проведена оценка полярности полученных сорбентов. Показана возможность их использования в широком интервале температур для газохроматографического разделения насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и других классов органических соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 122 с.
2. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
3. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: Спецлит, 2003. – 140 с.
4. Cadogan D.F., Sawyer D.T. Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and Graphon // *Analyt. Chem.* – 1971. – V. 43. – № 7. – P. 941–943.
5. Гавриленко М.А., Боев А.С. Комплексообразование при модифицировании полиэтиленгликолевых хроматографических фаз ацетилацетонатами металлов // *Известия Томского политехнического университета.* – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 108–112.
6. Слизов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Журнал координационной химии.* – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783–800.
7. Schurig V. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography // *J. Chromatogr.* – 2002. – V. 965. – P. 315–356.
8. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
9. Способ получения сорбента: пат. 2384363 Рос. Федерация. – Опул. 20.03.2010, Бюл. № 8. – 6 с.
10. Hitendra N. Karade, Manisha Sathe, M.P. Kaushik Synthesis of 4-Aryl Substituted 3,4-Dihydropyrimidinones Using Silica-chloride Under Solvent Free Conditions. Discovery Center, Process Technology Development Division // *Molecules.* – 2007. – № 12. – P. 1341–1351.
11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. – М.: Мир, 1978. – 248 с.

Поступила 27.12.2012 г.

УДК 546.78

## АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА ИЗ ОТХОДОВ ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОМОЩЬЮ КАРБОНАТА НАТРИЯ

А.Н. Дьяченко, А.П. Дугельный\*, Р.И. Крайденко, С.Н. Чегринцев

Томский политехнический университет  
 \*ОАО «Новосибирский оловянный комбинат»  
 E-mail: chesen@tpu.ru

Исследованы процессы выщелачивания вольфрама из промышленных отвалов Новосибирского оловянного комбината. Выщелачивающим реагентом являлся карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Максимальная степень выщелачивания достигалась в автоклаве при 225 °С, при перемешивании 60 об/мин и отношении Т:Ж = 1:5 за 6 часов. Предлагается общая схема получения оксида вольфрама из вольфрамсодержащих отходов.

### Ключевые слова:

Вольфрам, автоклавное выщелачивание, вольфрамат натрия, промышленные отходы.

### Key words:

Tungsten, pressure leaching, sodium tungstate, industrial waste.

### Введение

Техногенные месторождения являются альтернативным источником минерального сырья. Они часто обладают необычным минеральным составом и могут служить крупным потенциальным источником разнообразных полезных компонентов [1].

На территории ОАО «Новосибирский оловянный комбинат» (НОК) скопилось 600 тыс. тонн промышленных отходов, накопившихся с 1953 года, содержание вольфрама в которых колеблется от 0,5 до 3,0 % (табл. 1). Переработка вольфрамсодержащих отходов НОКа позволит комбинату, во-первых, освободить до 15 Га своей территории, во-вторых, решить экологическую проблему, т. к. отходы содержат мышьяк [2].

**Таблица 1.** Усредненный химический состав отходов оловянного производства ОАО «Новосибирский оловянный комбинат»

| Вещество                     | Содержание, % |      |                  |     |     |                 |
|------------------------------|---------------|------|------------------|-----|-----|-----------------|
|                              | Fe            | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al  | S   | WO <sub>3</sub> |
| Шлак оловянного производства | 23,4          | 13,7 | 43,4             | 5,6 | 0,7 | 1,8             |

Рентгенофазовый анализ сырья показал, что образец рентгеноаморфный, поэтому фазовый состав определить не удалось. Вольфрам может находиться главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных оксидом вольфрама ( $\text{WO}_3$ ) и оксидами железа и марганца (вольфрамит) или оксидом кальция (шеелит) [3]. Так как в составе промышленных отходов НОКа нет марганца, предполагаем, что вольфрам находится в виде шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ).

На химико-металлургическую переработку предприятий, выпускающих вольфрам, поступают концентраты с 45...65 %  $\text{WO}_3$ , получаемые в результате обогащения руд. Промышленные отвалы НОКа невозможно обогатить физическими методами до концентратов, т. к. сырьё представляет собой спёк файалита с вкраплениями вольфрама.

Цель работы: разработать способ автоклавного содового выщелачивания вольфрама из отходов оловянного производства.

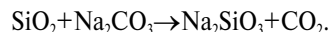
Анализ проб на содержание вольфрама осуществляли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (iCE 3000 Series) и масс-спектральным анализом с индуктивно связанной плазмой (ELAN DRC-e).

### Экспериментальная часть

Взаимодействие вольфрамата кальция с карбонатом натрия описывается реакцией:



Также карбонат натрия реагирует с диоксидом кремния:



Из литературных источников [4] известно, что для автоклавного выщелачивания вольфрама раствором карбоната натрия требуются значительные избытки вскрывающего реагента (в четыре и более раз) относительно стехиометрического необходимого по реакции 1.

Процесс выщелачивания вольфрама проводили раствором карбоната натрия в лабораторном автоклаве объемом 1700 мл, реторта выполнена из стали 12X18H10T, перемешивание обеспечивала лопастная мешалка.

Варьируемые параметры экспериментов:

- количество выщелачивающего реагента (карбоната натрия);
- время проведения реакции;
- скорость перемешивания.
- соотношение твердое сырьё: раствор карбоната натрия.

### Результаты и их обсуждение

Влияние количества соды на степень извлечения вольфрама в раствор определяли серией экспериментов в автоклаве при 225 °С, скорости перемешивания 60 об/мин, массе исходного сырья 300 г и

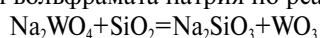
воды 1500 г, времени ведения процесса от 6 до 12 часов. Выщелачивание проводили 75, 125, 200, 250 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Установлено, что наибольшая степень извлечения достигается за 6 часов при обработке сырья раствором, содержащим 250 г соды.

**Таблица 2.** Зависимость степени извлечения вольфрама в раствор в зависимости от количества карбоната натрия и времени выщелачивания при перемешивании со скоростью 60 об/мин, 225 °С, массе исходного сырья 300 г и 1500 мл воды

| № | $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{ г}$ | $t, \text{ ч}$ | $\alpha_{\text{W}}, \%$ |
|---|-----------------------------------------|----------------|-------------------------|
| 1 | 75                                      | 12             | 40                      |
| 2 | 125                                     | 12             | 55                      |
| 3 | 200                                     | 9              | 76                      |
| 4 | 250                                     | 6              | 84                      |

Увеличение скорости перемешивания реакционной массы приводит к уменьшению степени извлечения вольфрама в раствор. В результате проведения процесса при 225 °С, массе исходного сырья 300 г, 90 г карбоната натрия, 1500 мл воды в течение 6 часов при перемешивании 60, 120 и 1500 об/мин степень извлечения вольфрама в раствор составила 59, 51 и 42 % от теоретически возможного соответственно.

Предположено, что образовавшийся вольфрамат натрия начинает взаимодействовать с оксидом кремния. Для подтверждения протекания реакции разложения вольфрамата натрия по реакции

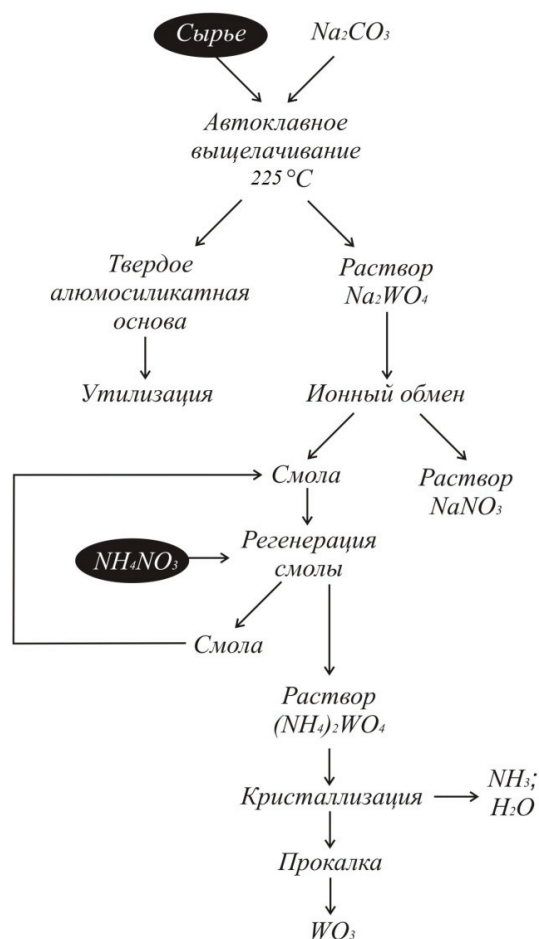


проведена серия экспериментов по взаимодействию водного раствора вольфрамата натрия (общий объем 1500 мл, содержание  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  20 г) с кварцем (300 г). Условия проведения эксперимента: 6 часов, перемешивание 120 об/мин, температура 225 °С. Содержание вольфрамата натрия в растворе снизилось с 20,00 до 8,24 г.

**Таблица 3.** Экспериментальные данные содового автоклавного извлечения вольфрама в раствор при 225 °С

| $m_{\text{сырья}}, \text{ г}$     | $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{ г}$ | $V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мл}$ | $t, \text{ час}$ | $\alpha_{\text{W}}, \%$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------|
| Скорость перемешивания 60 об/мин  |                                         |                                      |                  |                         |
| 300                               | 250                                     | 1500                                 | 6                | 87                      |
| 300                               | 250                                     | 1000                                 | 6                | 76                      |
| 300                               | 200                                     | 1000                                 | 6                | 58                      |
| 300                               | 200                                     | 1000                                 | 4                | 57                      |
| 300                               | 200                                     | 600                                  | 4                | 47                      |
| 300                               | 150                                     | 1000                                 | 6                | 56                      |
| Скорость перемешивания 120 об/мин |                                         |                                      |                  |                         |
| 300                               | 250                                     | 1500                                 | 6                | 73                      |
| 300                               | 250                                     | 1000                                 | 6                | 49                      |
| 300                               | 250                                     | 1000                                 | 4                | 38                      |
| 300                               | 200                                     | 1000                                 | 6                | 56                      |
| 300                               | 200                                     | 1000                                 | 4                | 55                      |
| 300                               | 200                                     | 600                                  | 6                | 50                      |
| 300                               | 200                                     | 600                                  | 4                | 31                      |
| 300                               | 150                                     | 1000                                 | 6                | 41                      |
| 300                               | 150                                     | 1000                                 | 4                | 37                      |
| 300                               | 150                                     | 600                                  | 6                | 38                      |

Провели серию экспериментов по наработке статистических данных по извлечению вольфрама в раствор (табл. 3), которые показали, что 87 % извлечения можно достигнуть при температуре протекания процесса 225 °С, соотношении сырье: раствор 1:5, содержание соды в растворе 250 г на 300 г сырья, время нахождения руды в реакционной зоне 360 мин, скорость вращения мешалки 60 об/мин. Снижение соотношения твердое: жидкость как 1:3 и 1:2 привело к снижению извлечения вольфрама в раствор.



**Рисунок.** Принципиальная схема получения оксида вольфрама из отходов оловянного производства

В раствор кроме вольфрамата натрия переходят бор, кремний, кальций, олово (табл. 4).

Математическая обработка кинетических данных по взаимодействию вольфрамсодержащего сырья с карбонатом натрия была проведена по трем уравнениям: Гистлинга, сокращающейся сферы и Яндера [5]. Экспериментальные данные процессов описывали уравнением сокращающейся сферы (коэффициенты корреляции составляют 0,95...0,98). Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) и температуры ( $T$ ) для взаимодействия вольфрамсодержащего сырья с карбонатом натрия при автоклавном режиме выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - (1 - 3068,44 \cdot e^{-\frac{610}{RT} \cdot \tau})^3.$$

**Таблица 4.** Состав растворов после автоклавного выщелачивания вольфрамсодержащего сырья; указаны элементы с содержанием более 1 мг/л

| Элемент | Раствор № 1      | Раствор № 2 |
|---------|------------------|-------------|
|         | Содержание, мг/л |             |
| Li      | 1,03             | 0,39        |
| B       | 267,00           | 244,00      |
| Al      | 17,50            | 23,00       |
| Si      | 1374,00          | 1230,00     |
| P       | 11,69            | 4,45        |
| K       | 613,00           | 482,00      |
| Ca      | 56,40            | 80,00       |
| V       | 4,13             | 2,65        |
| Cr      | 1,68             | 1,04        |
| Se      | 3,57             | 0,27        |
| Rb      | 1,72             | 1,19        |
| Mo      | 4,76             | 5,22        |
| Sn      | 159,00           | 167,00      |
| W       | 4973,00          | 4828,00     |

Энергия активации процесса составила 610 Дж/моль. Лимитирующей стадией процесса перевода вольфрама в раствор является диффузия

выщелачивающего реагента к вольфрамату кальция.

Дальнейшее извлечение вольфрама из растворов, полученных при автоклавном карбонатном выщелачивании, можно производить с помощью ионного обмена [6–8] с последующей прокалкой продукта до  $WO_3$  (рисунок).

#### Выводы

1. Установлено, что для 84...87 %-го извлечения W на 100 г сырья необходимо 83,3 г  $Na_2CO_3$ , температура процесса 225 °С, время процесса 6 часов, скорость перемешивания 60 об/мин.
2. Показано, что при увеличении скорости перемешивания увеличивается реакционная способность реагента, что приводит к увеличению образования  $Na_2SiO_3$ .
3. На основе математической обработки кинетических данных установлено, что способом ускорения процесса является измельчение сырья.
4. Разработана схема получения оксида вольфрама из отходов оловянного производства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чёрный С.А. Эколого-экономическая эффективность переработки металлургических отходов: автореф. дис. ... канд. экон. наук. – М., 2009. – 53 с.
2. Оловокомбинат запустил уникальное производство – обогатительную фабрику // Официальный сайт города Новосибирска. URL: <http://www.novo-sibirsk.ru/media/news/25139.html> (дата обращения: 17.01.2013).
3. Киндяков П.С., Коршунов В.Г., Фёдоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3 / под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 367 с.
4. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. I / под ред. К.А. Большакова – М.: Высшая школа, 1976. – 367 с.
5. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
6. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. – М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
7. Гагиева З.А. Интенсификация процессов сорбционного извлечения ионов молибдена и вольфрама из водных растворов сложного состава: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Владикавказ, 2010 – 25 с.
8. Громов О.Б., Дьяченко А.Н., Петров Д.А., Середенко В.А. Извлечение вольфрама и молибдена из урансодержащих растворов системы регенерации отходов сублиматного производства // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 37–40.

Поступила 17.01.2013 г.



## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

О.К. Семакина, В.П. Игашева, А.А. Шевченко

Томский политехнический университет

E-mail: nataliya@tpu.ru

*Изучены возможности получения методом экструзии гранулированного сорбента из отходов производства для очистки отработанных минеральных масел. В качестве отходов использованы осадки, образующиеся при аэрации артезианской воды. Выбран оптимальный режим гранулирования с различными связующими жидкостями: карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид и поливиниловый спирт. Определены физико-механические свойства полученных гранул до и после их термообработки: фракционный состав, суммарный объем пор, прочность на раздавливание.*

**Ключевые слова:***Сорбент, гранула, связующая жидкость, экструзия, прочность.***Key words:***Sorbent, granula, binder liquid, extrusion, strength.***Введение**

В северной и азиатской частях России подземные воды, используемые для питьевого, хозяйственно-питьевого и производственного водоснабжения, характеризуются избыточным содержанием железа. Поэтому на большинстве станций обезжелезивания вод после фильтрования аэрированной воды образуется огромное количество частично обезвоженного и недостаточно стабилизированного осадка. Обработка железистых осадков промывных вод фильтров должна проводиться в целях максимального уменьшения их объемов и подготовки к последующему размещению, использованию или утилизации для обеспечения удовлетворительного санитарного состояния окружающей среды или восстановления ее благоприятного качества.

Осадок оксида-гидроксида железа, выделенный в процессе деферризации подземной воды, по своим классификационным признакам относится к природно-техногенным материалам и является вторичным минеральным сырьем.

Проблема комплексной утилизации осадков промывных вод, образующихся в больших количествах при очистке подземных вод, является актуальной. Возможности применения осадков промывных вод различны. Железосодержащий осадок может быть использован, например, при создании строительных материалов различного технического назначения, при получении пигментов, красок и т. д. [1–3].

Исследовалась возможность получения из осадка порошкообразного сорбента, который в дальнейшем можно использовать для очистки отработанных минеральных масел [4]. Не смотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, использование его в порошкообразном виде достаточно проблематично: происходит пыление при засыпке в сорбционную колонку, вымывание тонкодисперсных частиц, уплотнение осадка и т. п. Поэтому желательно использовать сорбент в виде гранул размером порядка 2...5 мм.

Целью работы является возможность получения методом экструзии гранулированного осадка

и определение физико-механических свойств полученных гранул.

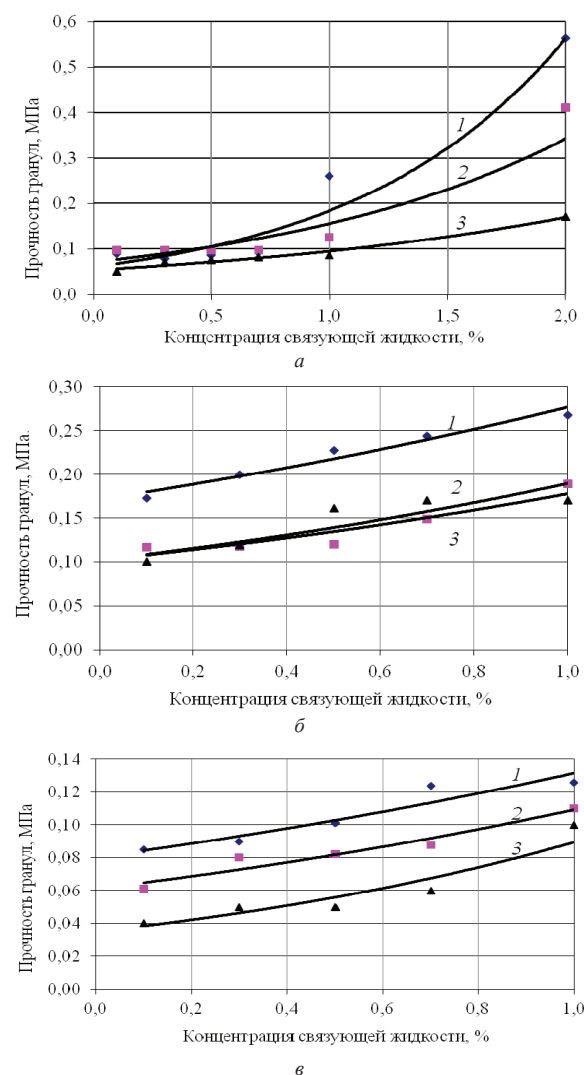
**Экспериментальная часть**

Исследовалась возможность использования в качестве сорбента гранул, полученных из осадка, образующегося на скорых фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора. Ранее было исследовано, что основу осадка промывных вод составляет немагнитная фаза  $\alpha$ -оксигидроксида железа (гетит  $\alpha$ -FeOOH). Часть осадка представлена рентгеноаморфной фазой гидроксида железа (III) — Fe(OH)<sub>3</sub>, альфа-оксида железа (III) —  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гамма-оксида железа (III) —  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Кроме того, в осадке содержатся оксиды кремния до 5,4, кальция до 4,2, магния до 4,9 и примеси карбонатов до 4,0 мас. %. Площадь удельной поверхности порошкообразного осадка, высушенного при 105 °С (определена по стандартной методике по методу БЭТ) составила 240 м<sup>2</sup>/г [6]. Насыпная плотность равняется 0,601 г/см<sup>3</sup>. Так как исходный осадок представляет собой пластичную массу темно-коричневого цвета влажностью 40...45 %, то был выбран экструзионный метод получения гранул путем продавливания пасты через фильеру. Определение влажности исходной пасты показало, что перед экструзией не требуется предварительной подсушки исходной пасты, что позволяет избежать дополнительных затрат энергии.

Экструзионная формовка базируется на определенных структурно-механических свойствах формируемых систем, их способности под влиянием механических воздействий снижать пластическую прочность, а после снятия напряжения вновь ее восстанавливать. Благодаря этому под действием механических усилий формовочной машины (шнек, лопасти, приспособление для протирки) масса становится менее вязкой, приобретает пластичность и поддается продавливанию через фильеру. После выхода из фильеры и снятия напряжения происходит тиксотропное восстановление пластической прочности, и отформованные гранулы становятся пригодными для дальнейшей транспортировки.

В лабораторных условиях формовка экструзией производилась с помощью так называемого «шприца», представляющего собой цилиндрическую трубку, внутри которой на винтовом штоке перемещается поршень, выдавливающий массу; на противоположном конце трубки на резьбе закреплена фильера с диаметром отверстий 3 мм, через которые и формируется пастообразная масса. Образующиеся длинные цилиндрические черенки разрезаются вручную на гранулы размером 5...7 мм и высушиваются [7].

Для придания прочности получаемым гранулам добавляли связующую жидкость, в качестве которой использовали полиакриламид (ПАА), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и поливиниловый спирт (ПВС). Концентрацию связующей жидкости варьировали в пределах 0,1...1,0 мас. %. Верхний предел концентрации 1 мас. % обусловлен вязкостью раствора. Увеличение концентрации приводит к резкому повышению вязкости раствора, который сложно дозировать к осадку.



**Рисунок.** Зависимость прочности гранул от концентрации связующей жидкости: а) – ПАА; б) – ПВС; в) – КМЦ; 1 – высушенные при 20 °С; 2 – высушенные при 105 °С; 3 – прокаленные при 250 °С

В процессе гранулирования варьировали массовое соотношение осадок: связующая жидкость. На 1 г осадка (в пересчете на сухое вещество) добавляли 0,9...1,0 мл связующей жидкости. При увеличении связующей жидкости наблюдается сильное увлажнение формируемой массы, приводящее к деформации гранул при прохождении через фильеру и невозможности формования. При уменьшении связующей жидкости наблюдалось растрескивание и разрушение гранул после их сушки.

Гранулы, полученные методом экструзии, подвергались термообработке в течение 3 часов. Режим термообработки был выбран исходя из предварительных исследований. Структурные изменения, происходящие в осадке при термической обработке, влияют на состояние поверхности, следовательно, и их адсорбционную и каталитическую активность. Исследования показали, что максимальная удельная поверхность порошкообразного осадка достигается при температуре сушки 120 °С и составляет порядка 285 м<sup>2</sup>/г, а максимальная адсорбционная способность – при 250 °С [4].

Полученные гранулы после сушки при 20, 105 и 250 °С исследовали на прочность на раздавливание в статических условиях (рисунок) на приборе МП-9С и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола (таблица).

**Таблица.** Суммарный объем пор гранул при различной концентрации связующей жидкости, см<sup>3</sup>/г

| Температура, °С | Концентрация связующей жидкости, мас. % |       |       |       |       |       |
|-----------------|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 | 0                                       | 0,1   | 0,3   | 0,5   | 0,7   | 1     |
| ПАА             |                                         |       |       |       |       |       |
| 20              | 0,175                                   | 0,157 | 0,153 | 0,143 | 0,140 | 0,136 |
| 105             | 0,190                                   | 0,190 | 0,189 | 0,188 | 0,187 | 0,186 |
| 250             | 0,195                                   | 0,191 | 0,181 | 0,179 | 0,175 | 0,174 |
| КМЦ             |                                         |       |       |       |       |       |
| 20              | 0,175                                   | 0,164 | 0,170 | 0,161 | 0,163 | 0,170 |
| 105             | 0,190                                   | 0,180 | 0,181 | 0,180 | 0,187 | 0,182 |
| 250             | 0,195                                   | 0,196 | 0,204 | 0,195 | 0,192 | 0,186 |
| ПВС             |                                         |       |       |       |       |       |
| 20              | 0,175                                   | 0,158 | 0,159 | 0,160 | 0,165 | 0,170 |
| 105             | 0,190                                   | 0,170 | 0,173 | 0,175 | 0,176 | 0,179 |
| 250             | 0,195                                   | 0,190 | 0,195 | 0,196 | 0,199 | 0,200 |

### Обсуждение результатов

Из полученных данных видно, что прочность образцов с ПАА и КМЦ практически не отличается при всех концентрациях связующей жидкости и в 2 раза меньше прочности образцов с ПВС. Так, например, прочность гранул с 1 % ПВС составляет 0,268 МПа, а с 1 % ПАА и КМЦ – 0,173 и 0,116 МПа, соответственно. После термообработки при 105 °С прочность гранул уменьшается в 2 раза, при этом объем пор для образцов с КМЦ и ПВС увеличивается всего на 5...6 % и только на ~30 % для гранул с ПАА.

Гранулы, полученные с ПВС, высушенные при 20 °С, характеризуются высокой прочностью, возрастающей с увеличением концентрации ПВС в

исходной пасте. Прокаливание гранул при 105 и 250 °С приводит к значительному уменьшению прочности. Так как большая часть гидроксильных групп ПВС связана водородными связями, то при нагревании происходит разрушение водородных связей и повышается жесткость и хрупкость ПВС. При 250 °С происходит полное разрушение водородных связей, что в конечном итоге резко снижает прочность гранул.

Из таблицы видно, что суммарный объем пор для образцов со связующим КМЦ и ПВС практически одинаков и составляет  $\sim 0,207 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этих же условиях пористость гранул с ПАА на 34 % меньше.

Гранулы с связующей жидкостью ПАА и КМЦ, прокаленные при 250 °С, характеризуются невысокими прочностными показателями, при этом разница в объемах пор по сравнению с гранулами, полученными при 20 °С, незначительная. Данные зависимости можно объяснить свойствами КМЦ и ПАА. Температура размягчения КМЦ составляет 170 °С, а температура разложения ПАА составляет 200 °С, поэтому при более высоких температурах происходит их разложение. Следовательно, при термообработке при 250 °С КМЦ и ПАА полностью разлагается, расстояния между частицами увеличивается, при этом прочность уменьшается, пористость возрастает.

Уменьшение объема пор с увеличением концентрации связующего можно объяснить тем, что

молекулы ПАА заполняют свободные пространства между частицами порошка. При термообработке происходит разрушение полимера, следовательно, открываются дополнительные поры.

### Выводы

1. Показана возможность вовлечения в производство вторичного сырья, и установлена принципиальная возможность получения экструзионным методом гранул сорбента из отходов производства. В качестве связующей жидкости использованы полиакриламид, карбоксиметилцеллюлоза и поливиниловый спирт. Подобрано оптимальное соотношение осадок: связующая жидкость, равное 1:0,9...1.
2. Исследованы физико-механические свойства гранул (прочность и объем пор), высушенных при температуре 20 °С с различными связующими, которые показали, что наиболее эффективным связующим является 1 % поливиниловый спирт.
3. Проведены исследования влияния термообработки при 105 и 250 °С в течение 3 часов на свойства полученных образцов. Результаты показали, что с увеличением температуры ухудшаются прочностные характеристики и гранулы становятся непригодными для использования их в качестве сорбентов.
4. Можно рекомендовать использование в качестве связующей жидкости и полиакриламид.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Станкевич К.С., Усова Н.Т., Лукашевич О.Д. Выделение и утилизация отходов водоподготовки томского водозабора // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2010. – № 3. – С. 12–15.
2. Лысов В.А., Бутко А.В., Баринев М.Ю. и др. Утилизация гидроксидных осадков водопроводов юга страны // Водоснабжение и санитарная техника. – 1992. – № 7. – С. 9–10.
3. Лисецкий В.Н., Брюханцев В.Н., Андрейченко А.А. Улавливание и утилизация осадков водоподготовки на водозаборах г. Томска. – Томск: Изд-во НТЛ, 2003. – 164 с.
4. Каменчук Я.А. Оработанные нефтяные масла и их регенерация: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2006. – 24 с.
5. Лукашевич О.Д., Барская И.В., Усова Н.Т. Интенсификация осаждения и утилизации железистых осадков промывных вод скорых фильтров // Вода: технология и экология. – 2008. – № 2. – С. 30–40.
6. Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А. и др. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 36–39.
7. Бабенко С.А., Миронов В.М., Семакина О.К. и др. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – 346 с.

*Поступила 20.06.2012 г.*

УДК 665.71:544.18

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.А. Петрова, М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина, М.В. Майлин

Томский политехнический университет

E-mail: petrova-a@sibmail.com

Представлена методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов в рядах *n*-алканов и 2-метилалканов на основе расчета энергий диссоциации молекул с использованием методов квантовой химии. Рассчитанный с использованием разработанной методики набор октановых чисел использован для расчета октановых чисел смешения базовых компонентов товарных бензинов.

### Ключевые слова:

Октановое число, энергия диссоциации, методы квантовой химии, компаундирование.

### Key words:

Octane number, dissociation energy, quantum chemistry methods, compounding.

В настоящее время общей мировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно развитых странах, стало ужесточение экологического законодательства, направленное на снижение вредных выбросов при сжигании топлив, а также на постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов. Происходящие в настоящее время структурные изменения на мировом рынке химической и нефтехимической продукции серьезно усложняют позиции российских компаний в борьбе за рынки сбыта. Конкурентоспособна только высокотехнологичная и качественная продукция [1].

В схеме современного нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) всегда присутствует процесс компаундирования высокооктановых бензинов. Этот процесс обеспечивает получение высокооктанового бензина, отвечающего требованиям ГОСТ. Компаундирование — процесс смешения прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов и присадками для получения высокооктанового автомобильного бензина.

В России объем переработки нефтяного сырья по сравнению с 2005 г. увеличился на 17 %, структура же производства продукции на отечественных НПЗ за предыдущие десять лет (2000–2010 гг.) практически не изменилась. Качество автомобильных бензинов улучшается вслед за изменением структуры парка автомобилей. Доля выпуска низкооктановых автобензинов А-76 (80) сократилась с 57 % в 2000 г. до 17 % в 2009 г. К 2020 г. планируется, что качество 80 % выпускаемого бензина будет соответствовать Евро-5 [1].

Необходимость улучшения качества автомобильных бензинов в России связана с ростом потребления высокооктановых топлив и повышением экологических требований к ним. Ужесточение в последние годы экологических требований к их качеству направлено на ограничения содержания в бензинах ароматических углеводородов и сернистых соединений, а также на улучшение детонационных характеристик.

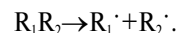
Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стой-

кость, оцениваемая октановым числом. Детонационная стойкость основных видов углеводородных топлив (бензинов и дизельных топлив) определяет их эффективное сгорание и напрямую связана с эксплуатационными и экологическими характеристиками транспортных средств. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси. Учитывая многокомпонентность бензинов, прогнозирование октановых чисел индивидуальных углеводородов является затруднительным. На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, имеющиеся данные в литературе различаются, а иногда носят противоречивый характер, что затрудняет определение октановых чисел смесей.

Одной из возможностей оценить детонационную стойкость молекулы является расчет энергии ее диссоциации. Данная методика позволит надежно рассчитывать октановые числа индивидуальных углеводородов, т. к. она основывается на механизме детонации в двигателе.

Детонация имеет цепной механизм, по которому одной из основных стадий является стадия иницирования радикалов (разрыв С-С связей). Детонация представляет собой разрыв молекулы, следовательно, логичным является предположить, что чем сложнее разорвать молекулу, тем выше её детонационная стойкость.

Традиционно энергией диссоциации связи (или просто энергией связи)  $R_1-R_2$  называют энтальпию реакции:



Основным соотношением термодинамики свободных радикалов является формула (1), определяющая величину энергии (энтальпии) диссоциации химической связи [2, 3]:

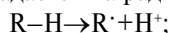
$$D(R_1-R_2) = \Delta H_f^\circ(R_1\cdot) + \Delta H_f^\circ(R_2\cdot) - \Delta H_f^\circ(R_1R_2), \quad (1)$$

где  $D$  — энергия диссоциации химической связи (энтальпия реакции разрыва химической связи);

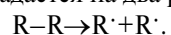
$R_1-R_2$  – химическая связь фрагментов  $R_1$  и  $R_2$  в молекуле  $R_1R_2$ ;  $\Delta H_f^\circ$  – энтальпия образования из элементов при стандартных условиях ( $P=1$  атм.,  $T=298,15$  K);  $R^\cdot$  – свободный радикал.

Учитываем, что при сгорании в двигателе распад молекул осуществляется по двум типам, от типа разрыва связи зависит склонность к детонации или устойчивость к ней:

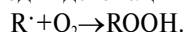
1) молекула распадается на радикал  $R^\cdot$  и  $H^\cdot$ :



2) молекула распадается на два радикала  $R^\cdot$ :



Реакция по типу 1 приводит к образованию пероксидов, они со взрывом окисляются и в результате этого происходит детонация:



Таким образом, для оценки детонационной стойкости молекул углеводородов, входящих в состав бензинов, необходим расчет энергий диссоциации молекул по типу разрыва молекулы на два радикала (C–C).

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ была разработана математическая модель для расчета октановых чисел товарных бензинов, учитывающая вклад межмолекулярных взаимодействий в неаддитивность октановых чисел смешения [4].

В данной модели при расчете детонационной стойкости бензиновых композиций учитываются октановые числа индивидуальных углеводородов, поэтому их достоверное определение необходимо для точного расчета октановых чисел товарных бензинов.

Вместе с тем, в литературных источниках [5–11] наблюдается значительный разброс показателей детонационной стойкости различных углеводородов. В наибольшей степени отличаются октановые числа ароматических углеводородов (до 13 пунктов), у н-алканов и изоалканов также наблюдаются

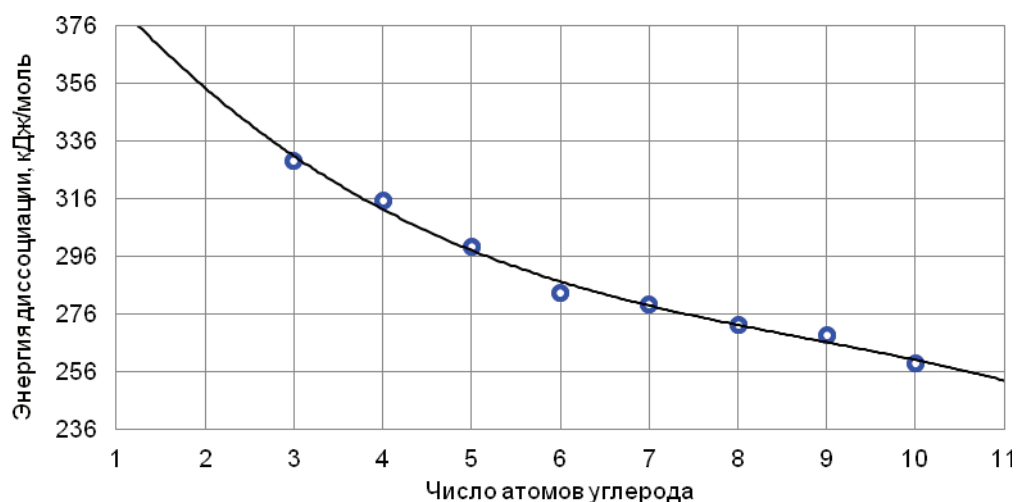
различия до 10,2 пунктов, у алкенов максимальный разброс составляет 5 пунктов, наименьшие отклонения – у циклоалканов (до 2 пунктов).

Оценить детонационную стойкость индивидуальных углеводородов возможно с использованием методов квантовой химии, реализуемых в таких программах, как Gaussian и Chemcraft, которые заключаются в расчете энтальпии молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. По энтальпии можно определить энергию диссоциации молекул, являющуюся показателем детонационной стойкости, а следовательно, и качества бензина.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов на основе расчета энергий диссоциации молекул с использованием методов квантовой химии.

**Таблица 1.** Рассчитанные значения энергий диссоциации некоторых углеводородов бензиновой смеси

| Углеводород    | Энергия диссоциации, кДж/моль |
|----------------|-------------------------------|
| н-алканы       |                               |
| пропан         | 329,19                        |
| н-бутан        | 315,57                        |
| н-пентан       | 299,30                        |
| н-гексан       | 283,21                        |
| н-гептан       | 279,30                        |
| н-октан        | 272,36                        |
| н-нонан        | 268,70                        |
| н-декан        | 258,81                        |
| н-ундекан      | 255,05                        |
| н-додекан      | 250,67                        |
| изоалканы      |                               |
| и-бутан        | 316,39                        |
| и-пентан       | 298,32                        |
| 2-метил-пентан | 289,64                        |
| 2-метил-гексан | 287,07                        |
| 2-метил-гептан | 282,69                        |



**Рис. 1.** Зависимость энергии диссоциации от числа атомов углерода для н-алканов

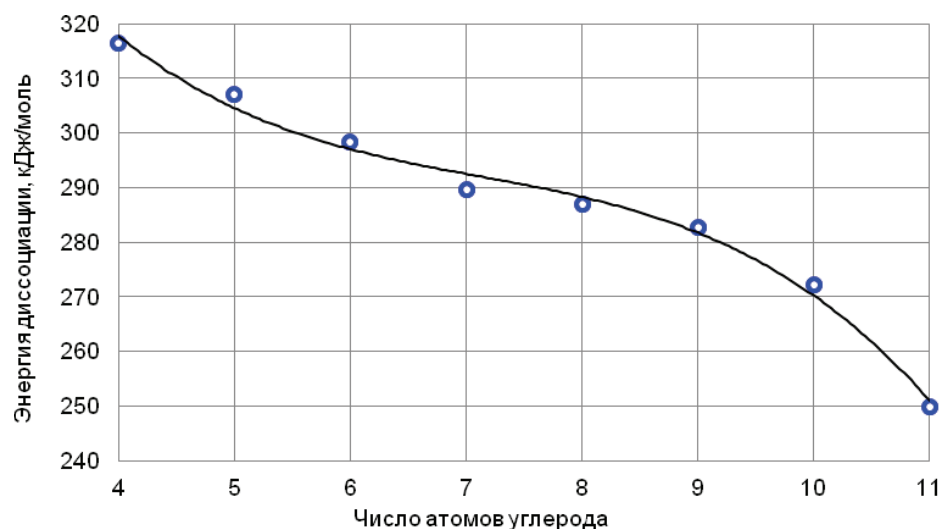


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов углерода для 2-метилалканов

В ходе работы были проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул н-алканов и изоалканов (в частности, для ряда 2-метилалканов), входящих в состав товарных бензинов (табл. 1), и построены зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода в молекулах углеводородов (рис. 1, 2). Молекулы разрывались на два радикала приблизительно посередине, расчет проводился методом DFT базис DGDZVP с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian и Chemcraft при условиях сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания ( $T=900$  К,  $P=8,883$  атм.).

Таким образом, были установлены следующие зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода в молекулах углеводородов:

- для н-алканов:

$$E_d = -0,15N^3 + 3,89N^2 - 40,27N + 420,63; \quad (2)$$

- для 2-метилалканов:

$$E_d = -0,93N^3 + 22N^2 - 175,44N + 760,36, \quad (3)$$

где  $E_d$  – энергия диссоциации, кДж/моль;  $N$  – число атомов углерода.

С использованием рассчитанных и спрогнозированных значений энергий диссоциации были установлены количественные зависимости октановых чисел по исследовательскому (ОЧИ) и моторному методам (ОЧМ) н-алканов и 2-метилалканов от значений их энергий диссоциации (рис. 3, 4).

Выполненные исследования показали линейную зависимость ОЧИ и ОЧМ от значений энергии диссоциации для н-алканов и параболическую зависимость для 2-метилалканов, что позволило установить численные зависимости для выполнения прогнозных расчетов октановых чисел индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов в зависимости от энергии диссоциации:

- для н-алканов:

$$\text{ОЧИ} = 2,09E_d - 577,41, \quad (4)$$

$$\text{ОЧМ} = 2,15E_d - 593,36; \quad (5)$$

- для 2-метилалканов:

$$\text{ОЧИ} = -0,14E_d^2 + 86,78E_d - 13254, \quad (6)$$

$$\text{ОЧМ} = -0,14E_d^2 + 83,37E_d - 12710. \quad (7)$$

Таблица 2. Спрогнозированные значения энергии диссоциации высших углеводородов бензиновой смеси

| Число атомов углерода | Энергии диссоциации, кДж/моль |
|-----------------------|-------------------------------|
| н-алканы              |                               |
| 11                    | 255,05                        |
| 12                    | 250,67                        |
| 13                    | 246,71                        |
| 14                    | 243,10                        |
| 15                    | 239,78                        |
| 16                    | 236,72                        |
| изоалканы             |                               |
| 9                     | 282,74                        |
| 10                    | 272,26                        |
| 11                    | 249,75                        |

Вывявленные зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода были использованы для прогнозирования значения энергий диссоциации высших н-алканов и изоалканов (табл. 2).

Таблица 3. Новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов

| Углеводород    | ОЧИ            |           | ОЧМ            |           |
|----------------|----------------|-----------|----------------|-----------|
|                | справочное [5] | расчетное | справочное [5] | расчетное |
| н-пропан       | 105,7          | 109,9     | 100,0          | 106,5     |
| н-бутан        | 93,6           | 84,7      | 90,1           | 95,5      |
| н-пентан       | 61,7           | 50,6      | 61,9           | 60,5      |
| н-гексан       | 24,8           | 16,9      | 26,0           | 25,8      |
| н-гептан       | 0              | 0         | 0              | 0         |
| н-октан        | -15,0          | -9,0      | -20,0          | -15,9     |
| н-нонан        | -20,0          | -16,7     | -20,0          | -23,8     |
| н-декан        | -30,0          | -34,1     | -30,0          | -26,7     |
| н-ундекан      | -35,0          | -42,0     | -35,0          | -34,8     |
| н-додекан      | -40,0          | -51,2     | -40,0          | -44,3     |
| и-бутан        | 102            | 104,4     | 97,6           | 96,8      |
| и-пентан       | 92,3           | 101,3     | 90,3           | 96,4      |
| 2-метил-пентан | 73,4           | 67,1      | 73,5           | 64,8      |
| 2-метил-гексан | 42,4           | 52,8      | 46,4           | 51,5      |
| 2-метил-гептан | 21,7           | 24,3      | 23,8           | 24,7      |



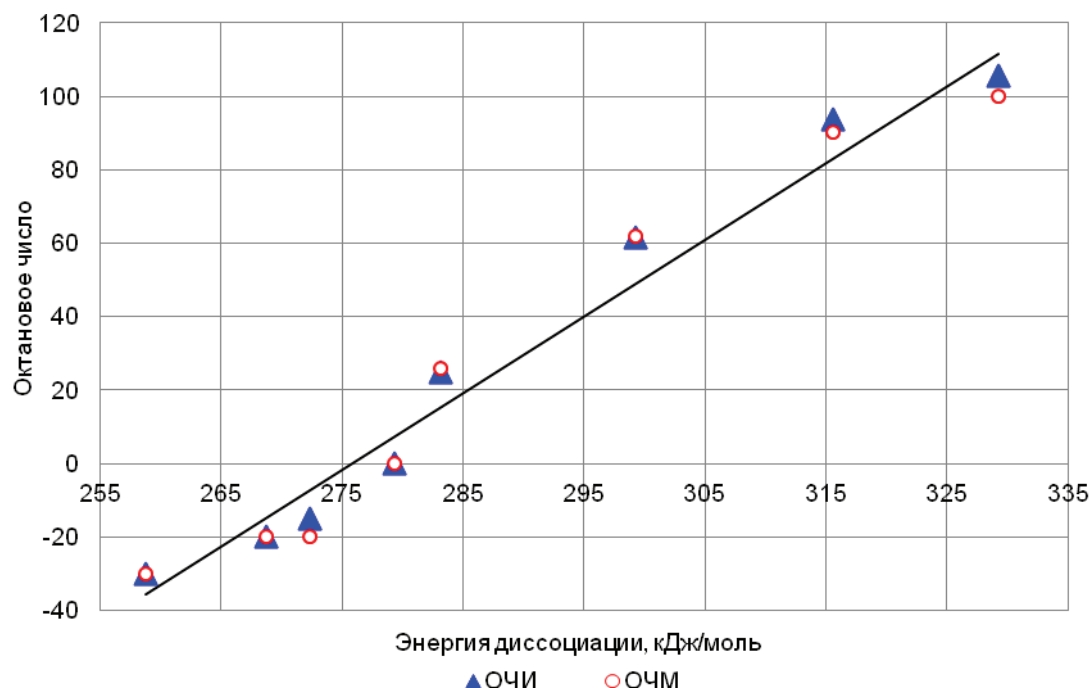


Рис. 3. Зависимость ОЧИ и ОЧМ от энергии диссоциации для n-алканов

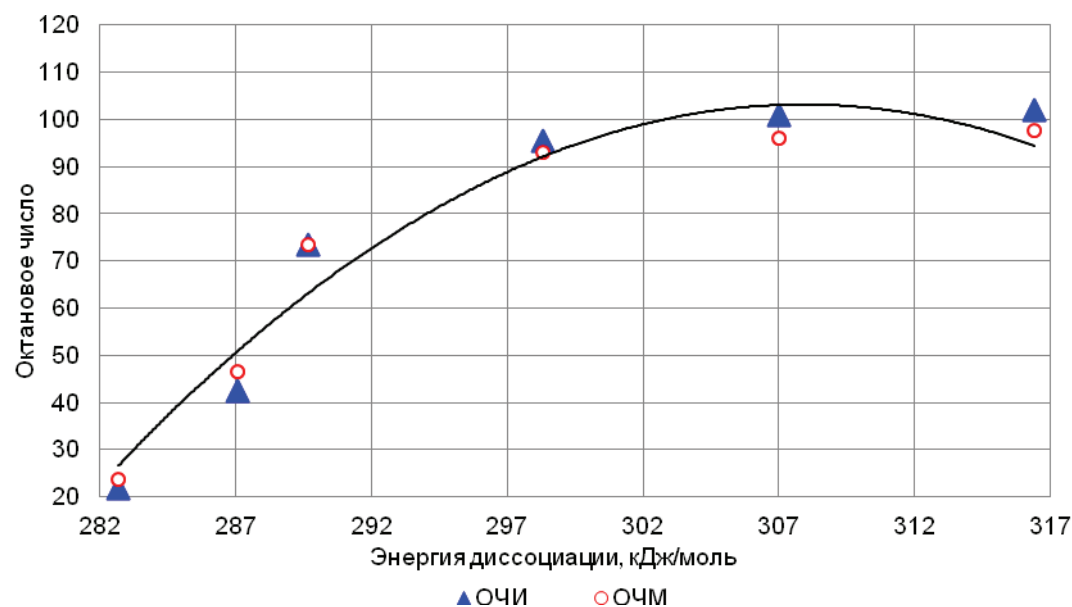


Рис. 4. Зависимость ОЧИ и ОЧМ от энергии диссоциации для 2-метилалканов

С использованием установленных зависимостей был рассчитан новый по сравнению с [5] набор октановых чисел индивидуальных углеводородов, который может быть использован в модели расчета октановых чисел смешения бензинов (табл. 3).

Анализ результатов показал, что разработанная методика на основе учета энергий диссоциаций молекул позволяет рассчитывать детонационную стойкость с приемлемой погрешностью, что даст возможность уточнить известные октановые числа углеводородов и тем самым повысить точность расчетов.

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов были проведены расчеты октановых чисел смешения базовых компонентов товарных бензинов. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел ( $ОЧИ_{ин}$ ) были сопоставлены с октановыми числами, рассчитанными на основе литературных данных ( $ОЧИ_{л}$ ) и экспериментальными значениями ( $ОЧИ_{э}$ ) (табл. 4).

Анализ результатов показал, что новый набор октановых чисел позволяет рассчитывать октановые числа смешения потоков с меньшей погрешностью для всех представленных потоков. Данная

методика расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов может быть применена для расчета октановых чисел веществ, значения которых неточны либо неизвестны.

**Таблица 4.** Октановые числа смешения базовых компонентов товарных бензинов

| Компонент бензина                      | ОЧИ <sub>л</sub> | ОЧИ <sub>нн</sub> | ОЧИ <sub>з</sub> | $\Delta_1$ | $\Delta_2$ | $\Delta_3$ |
|----------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------|------------|------------|
| Риформат 1                             | 88,1             | 93,8              | 94,5             | 5,7        | 6,4        | 0,7        |
| Риформат 2                             | 92,1             | 96,5              | 96,2             | 4,4        | 4,1        | 0,3        |
| Риформат 3                             | 90,4             | 95,1              | 96,0             | 4,6        | 5,6        | 0,9        |
| Бензин каталитического крекинга        | 81,3             | 85,9              | 86,0             | 4,6        | 4,7        | 0,1        |
| Бензин-отгон гидроочистки              | 65,6             | 87,5              | 87,3             | 21,9       | 21,7       | 0,2        |
| Бензин с газофракционирующей установки | 64,0             | 83,8              | 82,8             | 19,8       | 18,8       | 1,0        |
| Изомеризат 1                           | 78,3             | 72,4              | 75,5             | 1,9        | 5,2        | 3,1        |
| Изомеризат 2                           | 87,0             | 87,2              | 86,7             | 0,3        | 0,3        | 0,5        |
| Алкилат                                | 91,2             | 93,4              | 93,3             | 2,2        | 2,1        | 0,1        |
| Прямгонная фракция н. к. 20...80 °С    | 68,2             | 64,8              | 66,2             | 3,3        | 2,0        | 1,4        |
| Прямгонная фракция н. к. 35...70 °С    | 71,9             | 68,9              | 64,3             | 3,0        | 7,6        | 4,6        |

$$\Delta_1 = |\text{ОЧИ}_{\text{нн}} - \text{ОЧИ}_l|; \Delta_2 = |\text{ОЧИ}_l - \text{ОЧИ}_z|; \Delta_3 = |\text{ОЧИ}_{\text{нн}} - \text{ОЧИ}_z|.$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинбук М.И., Кочикян В.П., Штина А.А. О некоторых концептуальных проблемах модернизации нефтеперерабатывающей отрасли в России // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 2. – С. 3–11.
2. Емельянов В.Е., Скворцов В.Н. Моторные топлива. Антдетонационные свойства и воспламеняемость. – М.: Изд-во «Техника»; ТУМА ГРУПП, 2006. – 192 с.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука, 2001. – 304 с.
4. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Ф. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
5. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 9. – С. 75–80.

#### Выводы

1. С использованием методов квантовой химии рассчитаны энергии диссоциации индивидуальных углеводородов в гомологических рядах n-алканов и 2-метилалканов.
2. По рассчитанным значениям энергий диссоциации построены зависимости октанового числа углеводородов бензиновой смеси от значений энергии разрыва связи и найдены уравнения для расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов.
3. Разработана методика расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов, позволяющая повысить точность расчетов октановых чисел базовых компонентов товарных бензинов и тем самым повысить эффективность процесса компаундирования.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов C<sub>12</sub>–C<sub>27</sub> в промышленных реакторах с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».*

6. Эксплуатационные характеристики нефти и нефтепродуктов. Октановое число. URL: <http://additive.spb.ru/octane-number.html> (дата обращения: 12.11.2012).
7. Октановое число // Википедия. URL: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Октановое\\_число](http://ru.wikipedia.org/wiki/Октановое_число) (дата обращения: 02.12.2012).
8. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива. – М.: КДУ, 2008. – 160 с.
9. Школьников В.М. Горючие смазочные материалы: энциклопедический толковый словарь-справочник. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2010. – 756 с.
10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
11. Бакулин В.Н. Газовые топлива и их компоненты. – М.: ИД МЭИ, 2009. – 614 с.

*Поступила 23.01.2013 г.*

УДК 661.715.7+665.652

## АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ОПТИМИЗАЦИИ РАБОТЫ СИСТЕМЫ «РЕАКТОР–РЕГЕНЕРАТОР» В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

И.О. Долганова, И.М. Долганов, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Е.В. Францина

Томский политехнический университет

E-mail: dolganovaio@sibmail.com

*Проведенная работа по обеспечению бесперебойной эксплуатации системы «реактор–регенератор» является важнейшим шагом в решении задачи повышения эффективности процесса производства синтетических моющих средств. Выявлены причины, приводящие к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катализатора. Описано влияние сбоев на работу реактора алкилирования бензола высшими олефинами. Предложены пути оптимизации совместной работы ректора и колонны.*

### Ключевые слова:

*Алкилирование, реактор, регенерация катализатора, оптимизация.*

### Key words:

*Alkylolation, reactor, catalyst regeneration, optimization.*

Одним из наиболее востребованных процессов нефтехимического синтеза является производство моющих средств на основе линейных алкилбензолов (ЛАБ). Такие моющие средства отличаются хорошим пенообразованием и достаточной биологической разлагаемостью, что делает задачу повышения эффективности производства ЛАБ особенно актуальной.

Комплекс по производству ЛАБ представляет собой совокупность последовательно протекающих стадий дегидрирования высших парафинов до олефинов, селективного гидрирования диолефинов и алкилирования бензола высшими олефинами. Помимо перечисленных технологий предусматривает ряд вспомогательных стадий, важность которых, однако, сопоставима с важностью основных, т. к. они определяют рабочее состояние системы в целом. Одной из таких стадий является регенерация HF-катализатора процесса алкилирования в ректификационной колонне. Колонна регенерации служит для удаления высококипящих ненасыщенных продуктов – тяжелой ароматики (ТАР), накапливающейся в HF в силу высокой растворимости в кислоте. При выходе из реактора алкилирования в отстойнике происходит разделение продуктов на кислотную и углеводородную фазы, причем ТАР выходит из отстойника в составе фазы катализатора.

При отсутствии регенерации катализатора происходит накопление ТАР в объеме реактора алкилирования, что приводит к ухудшению качества целевого продукта за счет увеличения содержания в нем непредельных составляющих, а также к дезактивации катализатора, т. е. уменьшению выхода продукта.

Именно по этой причине периодические сбои в режиме эксплуатации колонны-регенератора негативно отражаются на всей технологии. Данные сбои заключаются в следующем:

- прекращается кипение HF;
- в кубе колонны наблюдается неконтролируемый рост температуры, но при этом дно колонны охлаждается примерно до 60 °С;

- происходит накопление азеотропной смеси HF с водой (СВМ) в нижней части куба.

Проведем анализ возможных причин, приводящих к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катализатора.

Прекращение испарения HF можно объяснить образованием пленки на поверхности жидкости.

Согласно [1], к образованию пленки в колонне способны фториды ТАР (ТАР-F).

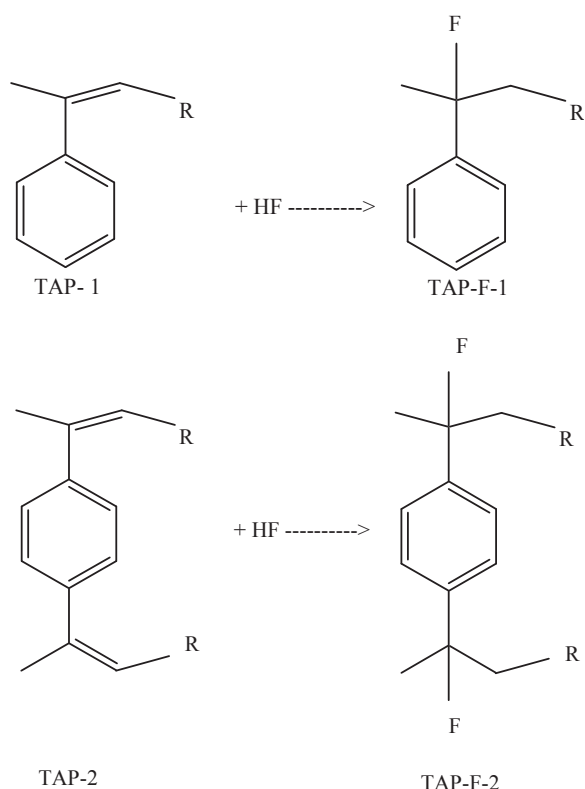
В работах С.С. Воюцкого [2] обобщены объяснения процессов пленкообразования на примере синтетических латексов, но они являются общими для всех веществ-пленкообразователей (ВП). Им предложено несколько концепций, в которых учитываются различные силы и факторы, способные так или иначе влиять на процесс пленкообразования.

Одной из основополагающих концепций является образование пленки в результате испарения растворителя (в данном случае HF). При этом образование пленки происходит в три стадии:

- вследствие испарения растворителя возрастает объемное содержание ВП в слое жидкости, частицы ВП сближаются вплоть до пока обратимого соприкосновения и укладываются в определенном порядке;
- дальнейшее удаление растворителя из пленки и разрушение адсорбционно-гидратных оболочек. В результате этого первоначально шарообразные частицы деформируются, принимают вид многогранников и постепенно приходят во все более тесный контакт;
- пленка приобретает характерную структуру и свойства.

Снижение температуры внизу куба может быть связано с пленочным кипением HF и СВМ, т. е. образованием слоя пара с низким коэффициентом теплопроводности, который предотвращает нагревание жидкости под слоем пара. Дополнительное охлаждение связано со стеканием холодного HF в куб колонны из системы.

Схемы реакций гидрофторирования ТАР в колонне таковы:



Здесь TAP-1 и TAP-2 – TAP первого и второго типов, которые соответствуют по структуре непредельному моно- и диалкилбензолу; TAP-F-1 и TAP-F-2 – фториды соответствующих TAP.

В табл. 1 приведен термодинамический анализ вероятности протекания реакции гидрофторирования TAP с различной длиной цепи углеводородного радикала.

**Таблица 1.** Термодинамический анализ вероятности протекания реакции гидрофторирования TAP различного строения при температуре 150 °С

| TAP-1                  |                       | TAP-2                  |                       |
|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| Углеводородный радикал | $\Delta G$ , кДж/моль | Углеводородный радикал | $\Delta G$ , кДж/моль |
| C10                    | -22,1                 | C10                    | -28,6                 |
| C11                    | -22,6                 | C11                    | -28,9                 |
| C12                    | -23,1                 | C12                    | -29,5                 |
| C13                    | -24,3                 | C13                    | -30,2                 |

Тепловой эффект реакций гидрофторирования приведенных типов TAP незначителен и составляет порядка 13 кДж/моль.

Расчет поверхностного натяжения фторида TAP ( $C_{18}H_{30}F$ ) был проведен по формуле Сегдена [6] и составил 29,1 дин/см (при температуре в кубе колонны 150 °С), что больше поверхностного натяжения HF почти в четыре раза.

Таким образом, фториды, образующиеся в колонне из TAP, обладают всеми свойствами, достаточными для того, чтобы образовывать пленку на поверхности жидкости в кубе колонны и препятствовать испарению HF.

Растворимость TAP в HF ограничена и обусловлена образованием комплексного соединения следующей структуры [5]:  $[TAP-H]^+[F-H-F]^-$ . При достижении молярного соотношения TAP:HF 1:2 TAP перестает быть растворимым в кислоте. То есть один моль TAP способен связывать два моля кислоты, выводя их из процесса катализа. Таким образом, активность катализатора снижается. Данный комплекс достаточно стабилен, но подвергается разложению при гидролизе, нейтрализации, а также в процессе ректификации.

Материальный баланс TAP в реакторе:

$$G_{TAP0} + G_{TAP\text{образ.раств}} + G_{TAP\text{образ.ЛАБ}} + G_{TAP\text{HFреци}} = G_{TAP0} + G_{TAP\text{HFрег}} + G_{TAP\text{HFреци}} + G_{TAP\text{образ.ЛАБ}},$$

где  $G_{TAP0}$  – балансовое (накопленное) количество TAP в системе, которое присутствует в реакционной зоне вне зависимости от протекания химических реакций;  $G_{TAP\text{образ.раств}}$  – количество TAP, образующегося в результате протекания химических реакций и растворившегося в кислоте;  $G_{TAP\text{образ.ЛАБ}}$  – количество TAP, образующегося в результате протекания химических реакций и растворившегося в ЛАБ;  $G_{TAP\text{HFреци}}$  – количество TAP в кислоте, возвращающейся в реактор на рецикл без регенерации;  $G_{TAP\text{HFрег}}$  – количество TAP в кислоте, отводимой на регенерацию.

При этом общее количество образовавшегося TAP равно сумме массы TAP, растворившегося в HF и в ЛАБ.

Очевидно, что для выполнения данного равенства и поддержания требуемой активности HF-катализатора количество TAP в кислоте, отводимой на регенерацию, должно быть равно количеству TAP, образующемуся в результате протекания химических реакций и растворившегося в кислоте, т. е. не входящего в состав продукта.

Вывод из системы меньшего количества TAP приведет к повышению балансового количества TAP, снижению каталитической активности HF, ухудшению качества товарных продуктов за счет накопления в них непредельных соединений.

Вывод из системы большего количества TAP приведет к неоправданному увеличению нагрузки на колонну-регенератор и, как следствие, снижению длительности ее бесперебойной работы.

Механизм снижения активности HF-катализатора за счет связывания молекул кислоты в комплекс молекулами TAP можно сопоставить с отравлением однородной поверхностью твердого катализатора. Тогда, по Рогинскому [6],

$$A = A_0 - \gamma \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = A_0 - \gamma \frac{n_{TAP}}{n_{TAP}^{\infty}},$$

где  $A$  и  $A_0$  – текущая и начальная активность катализатора, отн. ед.;  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  – текущая и предельная концентрация TAP в HF, моль/м<sup>3</sup>;  $n_{TAP}$  и  $n_{TAP}^{\infty}$  – текущее и предельное содержание TAP в HF, моль;  $\gamma$  – коэффициент дезактивации катализатора.

Выполним расчет предельной и текущей активности HF-катализатора в реакторе алкилирования.

С учетом того, что одна молекула ТАР способна связать в комплекс 2 моля кислоты, предельное содержание ТАР в насыщенном растворе HF составит

$$n_{\text{ТАР}}^{\infty} = 0,5n_{\text{HF}},$$

где  $n_{\text{HF}}$  — число молей кислоты в реакторе,

$$n_{\text{HF}} = \frac{\rho_{\text{HF}} \cdot V_{\text{реактора}}}{M_{\text{HF}}} = \frac{960 \cdot 60}{0,02} = 2\,880\,000 \text{ моль},$$

где  $\rho_{\text{HF}}$  — плотность HF, кг/м<sup>3</sup>;  $M_{\text{HF}}$  — молярная масса HF, кг/моль;  $V_{\text{реактора}}$  — объем реактора, м<sup>3</sup>.

Следовательно,  $n_{\text{ТАР}}^{\infty} = 1\,440\,000$  моль.

Для определения текущей концентрации ТАР в кислоте был проведен анализ экспериментальных данных по дренированию колонны. Согласно этим данным, за период с 19.01.2011 по 25.01.2011 из куба было слито 3979 кг ТАР, а пропущено через колонну — 6 911 200 кг кислоты в смеси с ТАР. Значит, среднее массовое содержание ТАР в кислоте составляет 0,58 % масс. Расчет текущего содержания ТАР в реакторе с допущением о полном заполнении кислотой реакционной зоны составляет

$$n_{\text{ТАР}} = \frac{0,0058 \cdot \rho_{\text{HF}} \cdot V_{\text{реактора}}}{M_{\text{HF}}} = \frac{0,0058 \cdot 960 \cdot 60}{0,02} = 16\,704 \text{ моль}.$$

Под относительной активностью HF-катализатора будем понимать отношение текущего свободного количества кислоты, не дезактивированной ТАР, к изначальному ее количеству, при котором ТАР не присутствовал в системе. Так как каждая молекула ТАР способна дезактивировать 2 моля кислоты, зависимость относительной активности катализатора от содержания ТАР в реакторе имеет линейный характер и запишется следующим образом:

$$a = \frac{n_{\text{HF}}^0 - 2n_{\text{ТАР}}}{n_{\text{HF}}^0},$$

где  $a$  — относительная активность катализатора;  $n_{\text{HF}}^0$  — изначальное количество чистого HF, моль.

В табл. 2 приведены значения относительной активности HF от содержания ТАР в реакторе и отношения текущего количества ТАР к предельному.

**Таблица 2.** Значения текущей активности HF в зависимости от количества растворенного ТАР

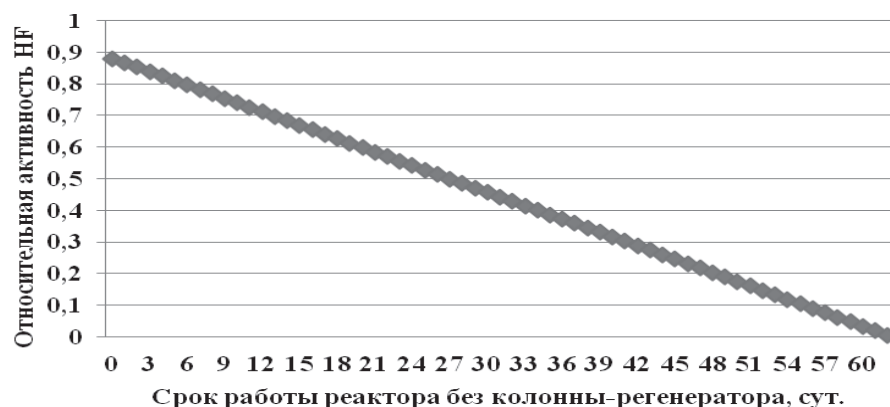
| $a$  | $n_{\text{ТАР}}$ | $n_{\text{ТАР}}/n_{\text{ТАР}}^{\infty}$ |
|------|------------------|------------------------------------------|
| 1,00 | 0                | 0,000                                    |
| 0,95 | 7000             | 0,025                                    |
| 0,90 | 14 000           | 0,050                                    |
| 0,85 | 21 000           | 0,075                                    |
| 0,80 | 28 000           | 0,100                                    |
| 0,75 | 35 000           | 0,125                                    |
| 0,70 | 42 000           | 0,150                                    |
| 0,65 | 49 000           | 0,175                                    |
| 0,60 | 56 000           | 0,200                                    |
| 0,55 | 63 000           | 0,225                                    |
| 0,50 | 70 000           | 0,250                                    |
| 0,45 | 77 000           | 0,275                                    |
| 0,40 | 84 000           | 0,300                                    |
| 0,35 | 91 000           | 0,325                                    |
| 0,30 | 98 000           | 0,350                                    |
| 0,25 | 105 000          | 0,375                                    |
| 0,20 | 112 000          | 0,400                                    |
| 0,15 | 119 000          | 0,425                                    |
| 0,10 | 126 000          | 0,450                                    |
| 0,05 | 133 000          | 0,475                                    |
| 0    | 140 000          | 0,500                                    |

На рис. 1 представлен график снижения активности катализатора при выходе из строя колонны-регенератора.

Уже на 27-е сутки активность катализатора снижается до 0,5, а к 62-м суткам — практически до нуля, что потребует полной замены катализатора в системе. То есть сбой в режиме работы колонны без прекращения работы реактора приводит к накоплению ТАР в системе и быстрому снижению активности катализатора.

В соответствии с вышеизложенным можно предложить следующие варианты оптимизации работы системы «реактор—регенератор»:

- повышение активности HF-катализатора путем временного увеличения нагрузки на колонну регенерации с дальнейшим выводом системы на стационарный режим;
- поддержание текущей рабочей активности катализатора и увеличение длительности бесперебойной работы колонны за счет отвода на реге-



**Рис. 1.** Изменение относительной активности катализатора при выходе из строя колонны-регенератора

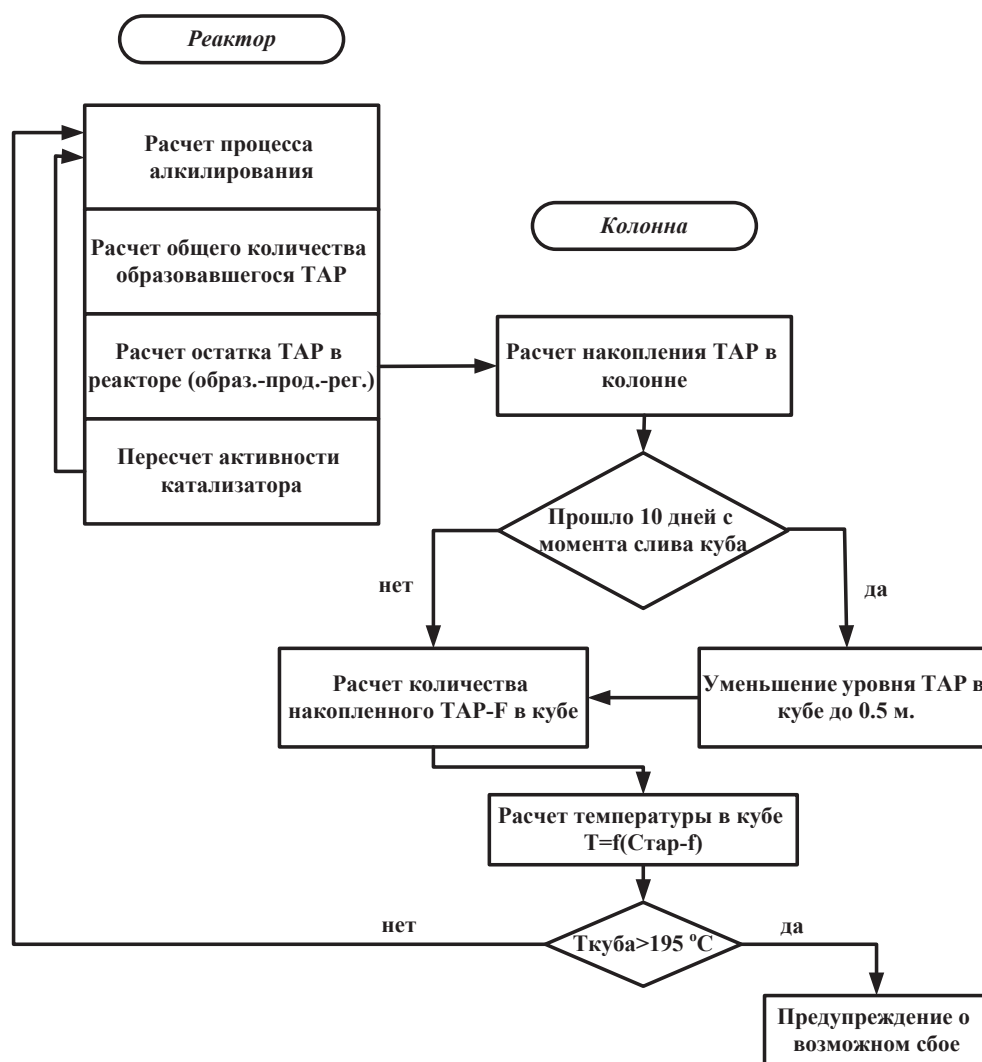


Рис. 2. Алгоритм расчета и оптимизации совместной работы системы «реактор-регенератор»

нерацию минимально необходимого количества кислоты, загрязненной ТАР.

В любом случае алгоритм оптимизации можно представить в виде следующей схемы (рис. 2).

Оптимизация по предложенному алгоритму требует решения ряда задач:

- разработка математической модели колонны С-402. Корректировка кинетических параметров в соответствии с имеющимися данными по сбоям в режимах с целью обеспечения возможности прогнозирования возможного сбоя;
- дополнение математической модели реактора алкилирования функцией пересчета активности HF-кислоты в зависимости от количества образующегося ТАР;
- дополнение математической модели реактора функцией расчета расхода HF в регенератор, необходимого для поддержания требуемой активности катализатора.

#### Выводы

Выявлены причины, приводящие к нарушению режимов работы колонны регенерации HF-катали-

затора. Показано, что вещества, образующиеся в кубе колонны в результате реакции гидрофторирования ТАР, могут создавать слой с высоким поверхностным натяжением и препятствовать испарению HF из куба. Оценена термодинамическая вероятность протекания реакции гидрофторирования для ТАР различного строения.

Описано влияние данных сбоев на работу реактора алкилирования бензола высшимиолефинами. Проведен расчет текущей активности катализатора в реакторе алкилирования и темпе ее изменения в зависимости от количества накопленного ТАР.

Предложены пути оптимизации совместной работы реактора и колонны.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов C<sub>12</sub>–C<sub>27</sub> в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».*



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнгарц В.Д. Фторуглероды. Химия // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 5. — С. 27–32.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
3. Толубинский В.И. Теплообмен при кипении. — Киев: Наукова думка, 1980. — 316 с.
4. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. Т. 1. — М: Изд-во ИЛ, 1953. — 512 с.
5. Berenblyum A.S. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid. P. I. Acid soluble oil composition and its poisoning effect // Applied Catalysis A: General. — 2002. — № 232. — P. 51–58.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. — М.: Наука, 2001. — 333 с.

Поступила 11.01.2013 г.

УДК 553.97+547.91

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЛИПИДОВ ВЕРХОВЫХ И НИЗИННЫХ ТОРФОВ ЮГА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

О.В. Серебренникова<sup>1,2</sup>, Е.Б. Стрельникова<sup>2</sup>, Ю.И. Прейс<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

<sup>3</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

E-mail: seb@ipc.tsc.ru

*Изучен состав липидов верховых и низинных торфов, сформированных в трех болотах юга Томской области. Выявлены особенности молекулярного состава и распределения углеводов, включая n-алканы, алкены, моно-, би-, три- и тетрациклические ароматические структуры, би-, три- и пентациклические терпаны и терпены, а также кислородсодержащие соединения, такие как жирные кислоты, их эфиры, n- и изоалканоны, токоферолы, стероиды, терпеноиды, дибензо- и бензонафтофураны. По совокупности полученных данных наиболее вероятными причинами различий в наборе и количестве отдельных органических соединений в исследованных торфах являются состав торфообразующей растительности, а также водный и водно-минеральный режимы питания болот.*

### Ключевые слова:

*Торф, липиды, углеводороды, кислородсодержащие органические соединения, стероиды, терпеноиды.*

### Key words:

*Peat, lipids, hydrocarbons, oxygen-containing organic compounds, steroids, terpenoids.*

Суммарный объем запасов торфа в мире оценивается специалистами в 500 млрд тонн, до 40 % которых сосредоточены в России. Торф относится к возобновляемым ресурсам. Ежегодно в мире образуется почти 3 млрд м<sup>3</sup> торфа, что примерно в 120 раз больше, чем используется. При проведении сравнительного анализа битуминозности сибирских и европейских торфов было установлено [1], что средний выход битумов по верховым торфам месторождений Томской области составляет 6,2 %, переходным — 6,6 %, низинным — 4,9 % (для европейской части страны соответственно — 7,0; 6,6; 4,2 %). Вследствие этого торф может рассматриваться наряду с решением проблем местной энергетики, повышения плодородия почв и экологических задач в качестве альтернативного источника углеводородного сырья. Тем не менее, данные о составе битуминозных компонентов торфов немногочисленны. Так, имеются сведения о составе липидов торфов юга Испании [2], полициклических ароматических углеводородов торфов Польши [3]. Определен состав тетрапиррольных пигментов [4] и углеводородов [5] торфов некоторых болот Западной Сибири, но отсутствуют сведения о составе присутствующих

в них кислородсодержащих соединений, не выявлены особенности состава битуминозных компонентов торфов различного генезиса.

Целью работы является выявление сходства и различий в характеристиках состава углеводов (УВ) и кислородсодержащих органических соединений (КОС) торфов юга Томской области, связанных с условиями их формирования.

Для достижения поставленной цели нами исследован состав липидов верховых и низинных торфов болот юга Томской области (рис. 1). Верховые торфа отобраны из трех пробуренных скважин на двух участках болота Темное и болоте Цыганово, низинный торф — на болоте Кирек.

Первый участок болота Темное, на котором находится пункт отбора (п. о. 1), представляет собой облесенное моховое болото — средний рям (олиготрофный сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз со *Sphagnum fuscum*). Верхняя часть торфяной залежи, характеризующаяся переменным режимом увлажнения, имеет глубину 2,6 м, степень разложения торфа (R) варьирует от 3 до 35 %, зольность (A) — 1,2...4,8 %, pH — 3,0...3,9, плотность (P) — 24...136 г/дм<sup>3</sup>.

Второй участок болота Темное (п. о. 2) представлен славниной озера Мурашка и образован олиготрофным шейхцериево-осоково-сфагновым фитоценозом с низкими кочками из *Sphagnum fuscum*. Торфяная залежь озерного генезиса сформирована в режиме постоянно высокого увлажнения, имеет глубину 6,3 м и до 3,0 м сложена слаборазложившимся ( $R_{cp}$  5 %) низкозольным ( $A_{cp}$  2,0 %) кислым (рН 3,5...4,0) фускум-торфом. Подробное описание этого участка приведено в [5].



Рис. 1. Схема расположения болот, с которых отобраны образцы торфа

На болоте Цыганово, на берегу озера Цыганово, находится третий участок (п. о. 3), который также является олиготрофной шейхцериево-осоково-сфагновой славниной. Глубина торфяной залежи озерного генезиса составляет 4,05 м,  $R_{cp}$  — 21,4 %,  $A_{cp}$  — 10,8 %,  $P_{cp}$  — 35 г/дм<sup>3</sup>. До 1,5 м она сложена фускум-и кустарничково-сфагновым торфами: слаборазложившимися ( $R_{cp}$  6 %), низкозольными ( $A_{cp}$  2,6 %), кислыми и с низкой плотностью ( $P_{cp}$  32 г/дм<sup>3</sup>).

Таблица 1. Характеристика исследованных торфов

| Индекс<br>образца        | Глубина<br>отбора, см | Вид торфа | R,<br>% | A, % | Содержание в су-<br>хом торфе, мкг/г |       |       |
|--------------------------|-----------------------|-----------|---------|------|--------------------------------------|-------|-------|
|                          |                       |           |         |      | Бит                                  | УВ    | КОС   |
| Болото Темное, рям       |                       |           |         |      |                                      |       |       |
| 1-135                    | 135                   | фускум    | 7       | 1,5  | 60 535                               | 24,8  | 3,83  |
| 1-215                    | 215                   | фускум    | 10      | 1,9  | 74 828                               | 28,2  | 3,05  |
| Болото Темное, славина   |                       |           |         |      |                                      |       |       |
| 2-100                    | 100                   | фускум    | 4       | 1,8  | 19 866                               | 163,5 | 30,00 |
| 2-285                    | 285                   | фускум    | 5       | 2,4  | 25 583                               | 32,6  | 18,00 |
| 2-300                    | 300                   | фускум    | 5       | 2,5  | 18 364                               | 26,7  | 23,00 |
| Болото Цыганово, славина |                       |           |         |      |                                      |       |       |
| 3-100                    | 100                   | фускум    | 3       | 2,0  | 11 007                               | 117,9 | 14,70 |
| Болото Кирек, низинное   |                       |           |         |      |                                      |       |       |
| 4-20                     | 20                    | древесный | 26      | 16,3 | 73 103                               | 46,2  | 19,10 |

Четвертый участок (п. о. 4) находится на низинном болоте Кирек, сформировавшемся на берегу озера Кирек и питающемся карбонатными водами этого озера. Торфяная залежь суходольного генезиса глубиной 2,2 м сложена в основном древесными торфами с прослойками древесно-травяных, древесно-гипновых и гипновых торфов. Степень разложения торфов составляет 21...40 % ( $R_{cp}$  32 %). Торфа характеризуются повышенной зольностью (8,4...35,6 %,  $A_{cp}$  15,7 %) и плотностью (50...159 г/дм<sup>3</sup>,

$P_{cp}$  95 г/дм<sup>3</sup>). Состав органического вещества (ОВ) проанализирован нами для древесного торфа степени разложения и зольности, близкими к средним значениям (табл. 1).

Битуминовые компоненты (Бит) выделяли из торфов экстракцией 7%-м раствором метанола в хлороформе. Торф предварительно обезвоживали до воздушно-сухого состояния и измельчали. Анализ состава УВ и КОС осуществляли с использованием хромато-масс-спектрометра высокого разрешения ThermoScientific DFS.

Содержание битуминовых компонентов максимально в низинном древесном торфе и фускум торфах рям (табл. 1). Повышенные концентрации УВ и КОС содержат торфа славин.

Среди УВ исследованных торфов доминируют н-алканы (н-А) состава  $C_{14}$ — $C_{33}$  с преобладанием в фускум-торфах славин гомологов  $C_{21}$ — $C_{23}$ , в фускум-торфах рям —  $C_{23}$ — $C_{25}$ , в низинном древесном торфе —  $C_{27}$ . Такое различие в преобладании среди н-алканов отдельных гомологов может быть обусловлено составом основных растений-торфообразователей: в низинном торфе это остатки высших растений, а в верховых — остатки сфагновых мхов, характеризующихся высокой долей гомолога  $C_{23}$  [6]. Наряду с н-алканами в торфах идентифицированы сквален (Ск), изомеры кадинена с различным положением двойных связей в молекулах (Кад), насыщенный трициклический терпан и его ароматизированные производные (ТЦТ), пентациклические терпаны и терпены (ПЦТ). Содержание в торфах этих групп УВ приведено в табл. 2. Ароматические УВ (АУВ) представлены алкилбензолами до  $C_{19}$ , нафталинами, включающими нафталин, метил-, диметил-, триметилнафталины и кадален, бифенилом и его метил- и диметилзамещенными гомологами, фенантренами, включающими фенантрен, метил-, диметил-, триметилфенантрены и ретен, тетрациклическими аренами — пиреном и флуорантеном. В торфах славин, кроме того, присутствуют тетрациклические бензантрацен и хризен, а в древесном торфе — пентациклический перилен (рис. 2).

Таблица 2. Групповой состав УВ торфов

| Индекс образца | Содержание в сухом торфе, мкг/г |      |       |      |      |      |
|----------------|---------------------------------|------|-------|------|------|------|
|                | н-А                             | Ск   | Кад   | ТЦТ  | ПЦТ  | АУВ  |
| Верховые торфа |                                 |      |       |      |      |      |
| 1-135          | 22,2                            | 0,35 | 0,82  | 0    | 1,35 | 0,08 |
| 1-215          | 21,9                            | 0,14 | 2,31  | 0    | 3,62 | 0,19 |
| 2-100          | 152,7                           | 0,24 | 0,43  | 0,10 | 1,35 | 3,22 |
| 2-285          | 30,7                            | 0,08 | 0,35  | 0,06 | 0,87 | 0,99 |
| 2-300          | 23,9                            | 0,01 | 0,18  | 0,07 | 0,95 | 1,81 |
| 3-100          | 110,0                           | 0,20 | следы | 0,08 | 1,03 | 6,72 |
| Низинный торф  |                                 |      |       |      |      |      |
| 4-20           | 34,5                            | 0,10 | 1,24  | 8,29 | 0,44 | 1,71 |

Структуры УВ, присутствующих в исследованных торфах, приведены на рис. 3.

Во всех торфах присутствует сквален, концентрация которого снижается при увеличении глубины залегания торфа (табл. 2). Изомеры кадинена

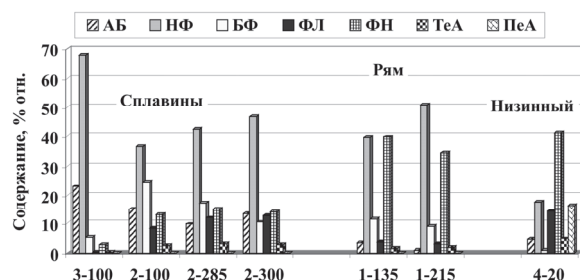


Рис. 2. Состав ароматических углеводородов торфов: АБ – алкилбензолы, НФ – нафталины, БФ – бифенилы, ФЛ – флуорены, ФН – фенантрены, ТеА – тетраарены, ПеА – пентаарены

с различным положением двойных связей в молекулах (сесквитерпены), встречающиеся во многих эфирных маслах, зафиксированы во всех торфах. Ими обогащены верховые торфа рья и низинный торф. Трициклические терпеноиды в верховых торфах сплавины представлены 18-норабиетаном и его моноароматическим аналогом с преобладанием 18-норабиетана. Вниз по разрезу сплавины болота Темное отношение насыщенного ТЦТ к моноароматическому снижается с 12,6 до 2,4, видимо, за счет частичной ароматизации 18-норабиетана.

Трициклические терпеноиды присутствуют в высокой концентрации в низинном торфе, но не обнаружены в торфах рья. Среди них также доминирует 18-норабиетан, однако зафиксировано наличие, наряду с моноароматическим, его биароматического аналога. Происхождение трициклических терпеноидов может быть связано с преобразованием абиетиновой кислоты, широко распространенной в смоле высших растений. Это объясняет очень высокое содержание этих соединений в низинном древесном торфе.

Пентациклические УВ терпеноидного строения включают соединения гопанового и олеанового типов. В торфах рья отсутствуют гопаны, а ПЦТ представлены  $C_{30}$ -гопанами и фридеоолеан-14-еном – резко преобладающим производным три-терпеноидов цветковых растений. В торфах сплавины болота Темное среди ПЦТ также высоко содержание фридеоолеан-14-ена, но в равной с ним концентрации присутствует  $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гомогопан (22R). Это соединение резко доминирует в торфе сплавины болота Цыганово. Поскольку наиболее вероятным предшественником  $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гомогопана является тетрагидробактериогопан, это свидетельствует о благоприятном влия-

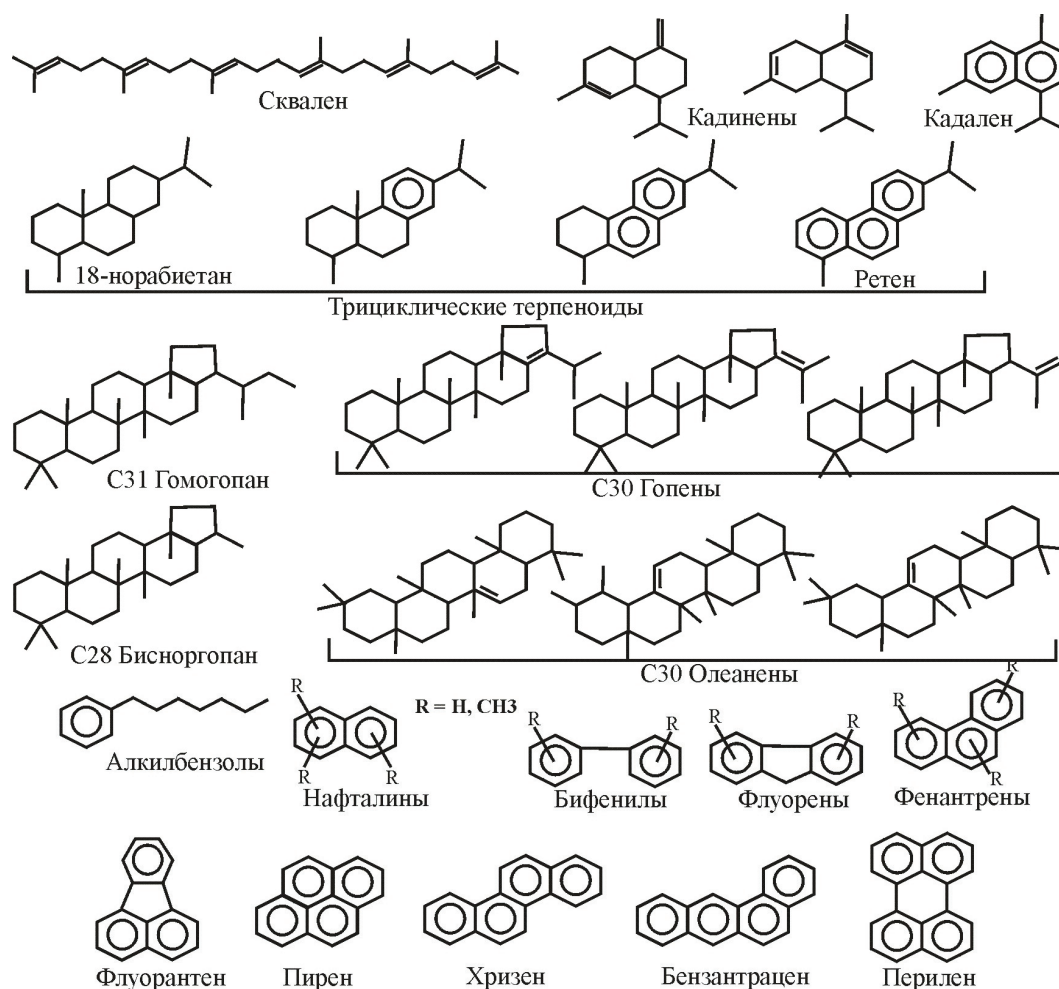


Рис. 3. Структуры углеводородов исследованных торфов

нии на развитие микроорганизмов вод озера Мурашка. Наряду с ним в торфе этой сплавины идентифицированы  $C_{27}$ – $C_{30}$ -гопаны (за исключением  $C_{28}$ -гомолога) и  $C_{32}$ – $C_{34}$ -гомогопаны  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  серии, а также олеан-12-ен, урс-12-ен и  $C_{30}$ -гопены с различным положением двойной связи в молекулах. Наличие  $C_{30}$ -гопенов отмечено также в торфах сплавины болота Темное. В низинном торфе основным представителем ПЦТ является отсутствующий в верховых торфах  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ -бисноргопан ( $C_{28}$ ). Наряду с ним, зафиксировано присутствие  $C_{27}$ - и  $C_{30}$ -гопенов,  $18\beta(H)$ – $C_{27}$  и  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ – $C_{30}$ -гопанов.  $17\beta(H)$ ,  $21\beta(H)$ -бисноргопан ( $C_{28}$ ) и трисноргопан ( $C_{27}$ ) являются показателями закисной обстановки при накоплении исходной биомассы [7], поэтому их наличие определяют восстановительные условия торфообразования. Представители структурной группы олеаненов не обнаружены.

Повышенным содержанием АУВ отличаются низкосолевые торфа сплавины (табл. 2). Во всех верховых торфах среди аренов преобладают нафталины, а в низинном – фенантрены (рис. 2). Максимальное содержание кадалена отличает торфа ряма, а ретена – низинный торф. Это согласуется с данными о содержании в торфах сесквитерпенов и трициклических терпеноидов, свидетельствует об образовании их ароматических производных в торфах в результате ароматизации исходных био-

логических молекул растений-торфообразователей и позволяет заключить, что содержание кадалена и ретена является отражением состава исходной биомассы. Алкилбензолы в торфе сплавины Цыганово представлены двумя рядами гомологов, присутствующими в близкой концентрации. Это н-АБ состава  $C_{11}$ – $C_{33}$  с максимальным содержанием  $C_{14}$  и преобладанием по всему ряду соединений с четным числом атомов углерода в молекулах и четырьмя группами изомеров и-АБ состава  $C_{16}$ – $C_{19}$ . В торфах сплавины болота Темное присутствуют только следы н-АБ, а основное количество представлено и-АБ. В торфах ряма АБ представлены изомерами ксилола. Флуорантен и пирен во всех торфах присутствуют в практически равных концентрациях. Наличие хризена и бензантрацена отличает торф сплавины болота Цыганово, а перилена – низинный торф.

Среди КОС идентифицированы тритерпеноиды (ТТ): кетоны  $C_{30}$  с олеановым и лупановым скелетом и лупенол; стероиды (Ст):  $C_{27}$ – $C_{29}$  станоны с резким преобладанием  $C_{29}$  стигмастанона, ситостерол, стигмастенон и стигмастанол (рис. 4); серии н-алканонов (н-АОН) и алканонов изопреноидного строения (и-АОН), н-альдегидов (АЛ), токоферолов (ТФ), жирных кислот (ЖК), их метиловых (МЭ), этиловых (ЭЭ) и изопропиловых (ИПЭ) эфиров, а также тетраметилгексадеценол (ТМГД), дибензо- и бензонафтофураны (Ф).

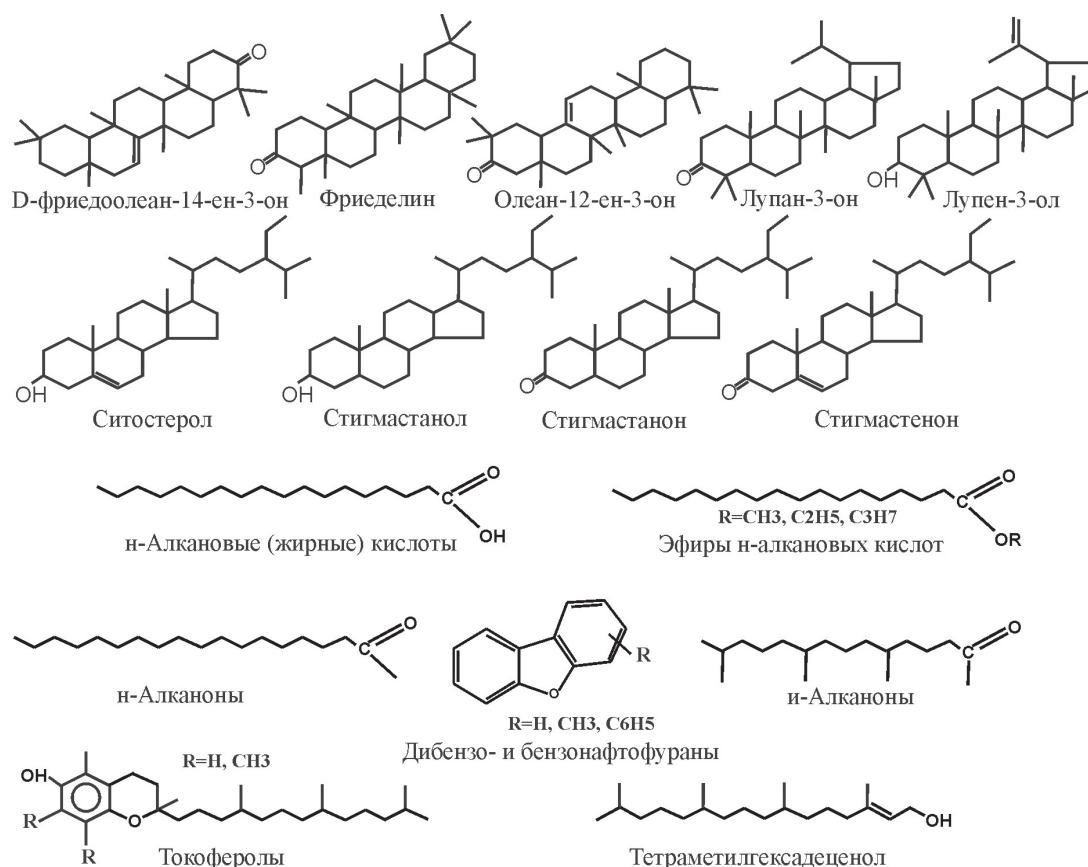


Рис. 4. Структуры кислородсодержащих органических соединений, идентифицированных в исследованных торфах

Среди КОС торфов ряма *n*-алканолы, жирные кислоты, а также стероидные и терпеноидные структуры присутствуют в примерно равных количествах, в сумме составляющих около 80 % всех идентифицированных КОС (табл. 3). Среди эфиров жирных кислот преобладают метиловые – они составляют 81...91 % от суммы эфиров, содержащихся в этих торфах. Токоферолы представлены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -формами с преобладанием  $\alpha$ -токоферола и минимальной концентрацией  $\gamma$ -формы. Отсутствуют бензонафтофураны, а дибензофураны имеются в следовых количествах. Только в этих верховых торфах обнаружен 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ол. Стероиды преобладают над тритерпеноидами, среди них доминирует  $\beta$ -стигмастенон. Тритерпеноиды представлены исключительно олеаненонами, среди которых преобладает D-фриеодолеан-14-ен-3-он.

В торфах сплавины болота Темное среди КОС доминируют жирные кислоты, они составляют 81...83 % от суммы КОС, второе место по содержанию занимают алканолы с высокой долей в смеси изопреноидных структур (рис. 5).

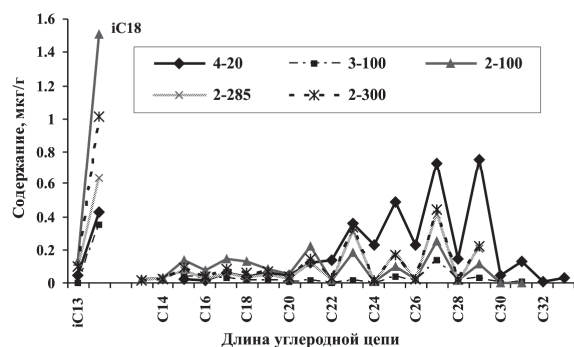
В смеси эфиров преобладают метиловые, но в отличие от торфов ряма, где присутствует широкий набор ( $C_{17}$ – $C_{29}$ ) метиловых эфиров, в торфах сплавины болота Темное обнаружены эфиры только пальмитиновой и стеариновой кислот (рис. 6). Кроме того, в торфах сплавины изопропиловые эфиры миристиновой ( $C_{14}$ ) и пальмитиновой ( $C_{16}$ ) кислот присутствуют в близкой концентрации с метиловыми.

**Таблица 3.** Содержание отдельных групп КОС, мкг/г сухого торфа

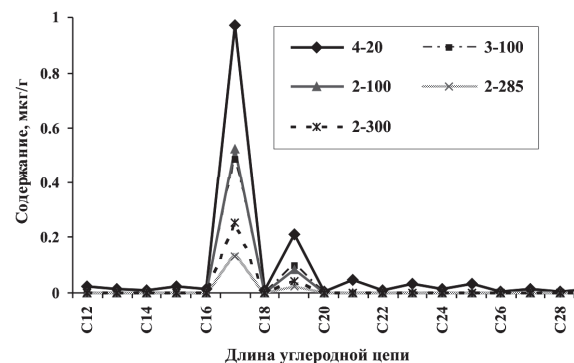
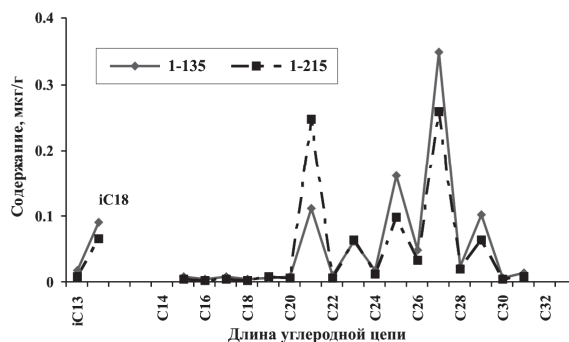
| КОС:  | Торфа ряма |       | Торфа сплавины |       |       |         | Низинный торф |
|-------|------------|-------|----------------|-------|-------|---------|---------------|
|       | 1-135      | 1-215 | 2-100          | 2-285 | 2-300 | 3-100   |               |
| ЖК    | 1,380      | 0,700 | 22,15          | 14,57 | 18,23 | Не опр. | 9,08          |
| МЭ    | 0,180      | 0,070 | 0,61           | 0,15  | 0,30  | 0,59    | 1,45          |
| ЭЭ    | 0,010      | 0,010 | 0,17           | 0,03  | 0,09  | 1,74    | 0,07          |
| ИПЭ   | 0,007      | 0,007 | 0,49           | 0,13  | 0,22  | 0,11    | 0,18          |
| Ф     | следы      | следы | 0,33           | 0,12  | 0,17  | 0,15    | следы         |
| н-АОН | 0,930      | 0,840 | 1,61           | 1,58  | 1,83  | 0,42    | 3,68          |
| и-АОН | 0,110      | 0,070 | 1,64           | 0,73  | 1,11  | 0,35    | 0,47          |
| ТФ    | 0,300      | 0,230 | 0,21           | 0,22  | 0,10  | 0,02    | 1,39          |
| АЛ    | 0          | 0     | 0              | 0     | 0     | 0       | 0,83          |
| ТМГД  | 0,100      | 0,050 | 0              | 0     | 0     | 0       | 0,21          |
| ТТ    | 0,060      | 0,090 | 0,95           | 0,15  | 0,28  | 1,43    | 0,52          |
| Ст    | 0,370      | 0,490 | 0,83           | 0,14  | 0,39  | Не опр. | 1,18          |

Максимальная концентрация бензонафтофурана зафиксирована в торфах верхней части исследованного разреза, но преобладающими во всех торфах сплавины болота Темное являются метилзамещенные дибензофураны. Стероиды, включающие стигмастанол, стигмастаноны и стигмастенон с преобладанием  $\beta$ -стигмастенона, и тритерпеновые структуры, представленные олеаненонами, олеанолом и лупенолом с преобладанием в образцах 2-285 и 2-300 D-фриеодолеан-14-ен-3-она, а в 2-100 – лупенола, присутствуют в торфах в близких концентрациях.

В торфе сплавины болота Цыганово, в отличие от остальных, среди КОС преобладают этиловые



**Рис. 5.** Распределение *n*- и изоалканолов в торфах



**Рис. 6.** Распределение метиловых эфиров жирных кислот в торфах



эфиры жирных кислот состава  $C_{13}$ – $C_{22}$  и тритерпеноиды, представленные  $C_{30}$ -олеаненонами и  $C_{30}$ -лупаненом с подавляющим преобладанием D-фриедеолеан-14-ен-3-она. Стероидные структуры,  $\gamma$ -токоферол и бензонафтофуран в этом торфе отсутствуют. Метилловые эфиры, как и в торфах сплавины болота Темное, представлены эфирами только пальмитиновой и стеариновой кислот, а среди токоферолов доминирует  $\alpha$ -форма. Дибензофуран и его метилзамещенные гомологи присутствуют в близких концентрациях.

В низинном торфе болота Кирек, как и в верховых торфах сплавин, среди КОС преобладают жирные кислоты – они составляют 52 % суммы идентифицированных КОС. Однако их абсолютное содержание ниже, чем в образцах сплавины, в отличие от н-алканов, метиловых эфиров, токоферолов и 3,7,11,15-тетраметил-2-гексадецен-1-ола, которые находятся в максимальных количествах именно в низинном торфе. Среди эфиров преобладают метиловые, н-алкановые значительно больше, чем изоалкановые, а фураны присутствуют в следовых количествах. Стероиды представлены преимущественно ситостеролом,  $C_{27}$ – $C_{29}$ -станонами с резким преобладанием среди них стигматанона и малым количеством стигматанола. В составе терпеноидов в максимальной концентрации присутствует D-фриедеолеан-14-ен-3-он, луп-20(29)-ен-3-он и D-фриедеолеан-14-ен-3-ол содержатся в несколько меньшей концентрации. Низинный торф отличается от исследованных верховых наличием ряда н-альдегидов диапазона  $C_{20}$ ... $C_{28}$ . Эти соединения не могут существовать в окислительной среде, поскольку в этих условиях они разрушаются. Следовательно, их наличие в низинном торфе свидетельствует о закисных условиях его накопления.

#### Выводы

1. Установлено, что все исследованные торфа юга Томской области характеризуются наличием н-алканов, моно-, би-, три- и тетрациклических

АУВ, би- и пентациклических терпанов и терпенов, сквалена, жирных кислот, их метиловых, этиловых и изопропиловых эфиров, н- и изоалканов, токоферолов, ситостерола, станонов, стигматанола и стигматенона, олеаненов, лупанона и лупенола.

2. Показано, что низинный (древесный) торф отличается от верховых (фускум-) торфов присутствием н-альдегидов, перилена, бисноргопана, высокой концентрацией трициклических насыщенных и в разной степени ароматизированных терпанов, не обнаруженных в торфах ряма и только в следовых количествах и в неполном объеме представленных в торфах сплавин. Кроме того, высокой концентрацией токоферолов, метиловых эфиров жирных кислот и стероидов, существенно превышающей их содержание в верховых торфах, преобладанием среди н-алканов  $C_{27}$ -гомолога, отсутствием среди пентациклических олеаненов. Большинство этих особенностей может быть обусловлено различием в составе ОВ растений-торфообразователей низинного и верховых торфов, а наличие бисноргопана и н-альдегидов говорит о длительном нахождении низинного торфа в закисных условиях, обусловленных, вероятнее всего, постоянным поздним оттаиванием сезонной мерзлоты и затоплением тальми водами.
3. В группе верховых торфа ряма отличаются от сплавинных низкой концентрацией жирных кислот, изоалканов, дибензофуранов и бензонафтофуранов, отсутствием насыщенных трициклических терпанов. В торфах сплавин среди пентациклических терпанов доминирует  $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -гомогопан (22R), отсутствующий в торфах ряма. Это может быть обусловлено различным режимом увлажнения и, как следствие, интенсивным развитием микрофлоры под влиянием вод озер при отложении торфов сплавин.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00870.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропова Н.А., Прейс Ю.И., Бернатонис В.К. и др. Ресурсы битуминозных торфов Томской области // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 6. – С. 127–143.
2. Del Rio J.C., Gonzalez-Vila F.J., Martin F. Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits // Org. Geochem. – 1992. – V. 18. – № 1. – P. 67–78.
3. Malawska M., Ekonomiuk A., Wilkomirski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in peat cores from southern Poland: distribution in stratigraphic profiles as an indicator of PAH sources // Mires and Peat. – 2006. – V. 1. – Article 05. – P. 1–14.
4. Серебренникова О.В., Юдина Н.В., Прейс Ю.И., Стахина Л.Д. Превращения хлорофилла в растениях-торфообразователях и торфах // Химия твердого топлива. – 2006. – № 5. – С. 83–89.
5. Серебренникова О.В., Прейс Ю.И., Кадычагов П.Б., Гулая Е.В. Состав углеводородов органического вещества торфов юга Западной Сибири // Химия твердого топлива. – 2010. – № 5. – С. 40–50.
6. Nichols J.E., Booth R.K., Jackson S.T., Pendal E.G., Huang Y. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat // Org. Geochem. – 2006. – V. 37. – P. 1505–1513.
7. Peters K.E., Moldowan J.M. The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 363 p.

*Поступила 07.12.2012 г.*



УДК 665.658.62

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.В. Занин\*, Ю.И. Ландль, А.А. Татауршиков

Томский политехнический университет

E-mail: krivtcova@tpu.ru

\*ООО «КИНЕФ», г. Кириши

E-mail: zanin\_i\_v@kinef.ru

Проведена оценка эффективности работы двух промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива: отечественного производства, выпускаемого Новокуйбышевским заводом катализаторов, и катализатора, который производится французской компанией Axens. Рассчитана относительная активность катализаторов и изменение остаточного содержания серы в гидрогенизате в зависимости от температуры процесса. Определены величины констант скоростей и энергии активации превращения серосодержащих соединений на двух типах катализаторов.

### Ключевые слова:

Гидроочистка, обессеривание, катализатор, дизельное топливо, активность, константа скорости.

### Key words:

Hydrotreating, desulphurization, catalyst, diesel fuel, activity, rate constant.

Гидроочистка является одним из основных методов облагораживания бензинов, реактивных и дизельных топлив, газойлей и т. п. Под облагораживанием понимается удаление из сырья соединений, содержащих в своем составе атомы серы. Сернистые соединения ухудшают качество топлив, вызывают повышенное коксо- и нагарообразование в двигателе, увеличивают выбросы в атмосферу оксидов серы. Гидроочистка — это одноступенчатый процесс, проходящий в наиболее мягких, по сравнению с гидрокрекингом и деструктивной гидрогенизацией, условиях. Процесс протекает при 350...430 °С, давлении 3,0...6,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100...600 м³/м³, и объемной скорости сырья 3...10 ч⁻¹ с применением катализатора [1, 2].

Снижение содержания серы в топливе может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в более жестких условиях, либо подбором более эффективного для данного типа сырья катализатора. В настоящее время существуют проблемы выбора катализаторов процесса гидроочистки, прогнозирования их срока службы с учетом отравления каталитическими ядами и тяжелыми металлами, особенно при переработке тяжелых нефтяных остатков, а также регулирования технологических режимов процесса гидроочистки.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей превращения сернистых соединений для двух типов катализаторов. В качестве первого образца был выбран катализатор отечественного производства, выпускаемый Новокуйбышевским заводом катализаторов (катализатор № 1). Он был сравнен с катализатором, который производится французской фирмой Axens (катализатор № 2). Оба катализатора используются для гидроочистки керосиновой и дизельной фракции на заводе ООО «КИНЕФ».

Катализаторы представляют собой оксиды молибдена и никеля равномерно распределенные на носителе — гамма оксид алюминия. Оксиды молибдена, находящиеся на поверхности катализатора, обуславливают такие процессы, как адсорбция, хемосорбция, гемолитический распад органических молекул. Для дегидрирующей активности катализаторов использован оксид никеля. Сочетание оксидов Ni с Mo придает этим смесям бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции [3] и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Согласно технологическому регламенту процесс гидроочистки дизельного топлива на ООО «КИНЕФ» проводят при температуре 320...335 °С, давлении 2,0...2,6 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,6...1,1 ч⁻¹.

Одним из критериев оценки активности катализаторов является изменение температуры  $T(t)$ , обеспечивающей компенсацию его дезактивации. Так, для определения активности рассматриваемых катализаторов на степень обессеривания сырья были проанализированы данные с 26.05.07 по 14.07.11, поступившие с ООО «КИНЕФ». Анализ изменения активности катализаторов проводили по уравнениям [4]:  $a = \frac{60 - \Delta T}{60}$  и  $a = \frac{92 - \Delta T}{92}$  для катализаторов № 1 и 2 соответственно, где 60 и 92 — температурный интервал работы катализатора, рассчитанный как разница между максимальной и минимальной температурами работы катализатора;  $\Delta T$  — изменение температуры работы по сравнению с первоначальной для каждой даты;  $a$  — активность катализатора.

Зависимости активности катализаторов № 1 и 2 от количества проработанных дней представлена на рис. 1 и 2 соответственно.

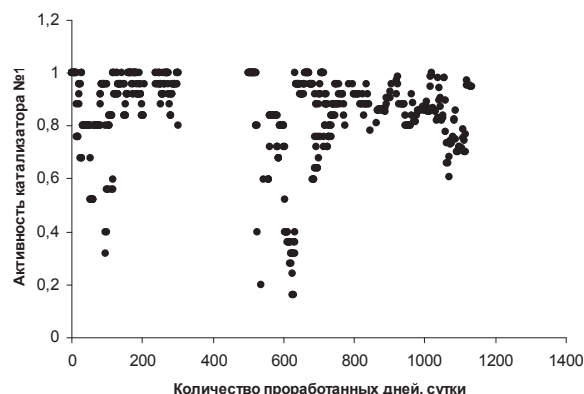


Рис. 1. Зависимость активности катализатора № 1 от количества проработанных дней

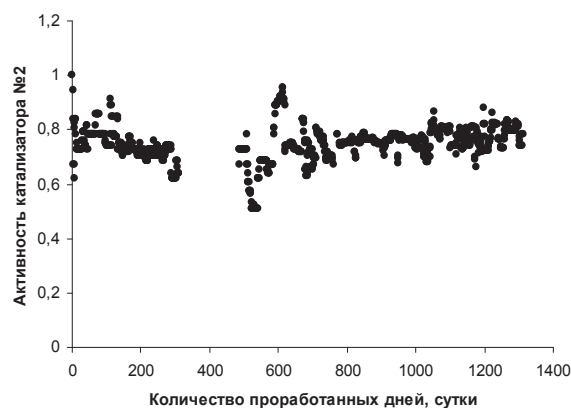


Рис. 2. Зависимость активности катализатора № 2 от количества проработанных дней

Активность катализаторов за весь период работы изменялась от 1,0 до 0,6. Такие значения обусловлены нестационарным изменением температуры, т. к. именно температура является основным технологическим параметром процесса, с помощью которого регулируют конечное содержание серы в гидрогенизате. Согласно приведенным графикам по сравнению с первыми сутками работы на свежем катализаторе, когда активность была равна единице, после 1200 дней активность катализатора № 1 снизилась в среднем до 0,80 (на 20 %), катализатора № 2 — до 0,86 (на 14 %). Несмотря на значительное снижение активности катализаторов, повышение температуры процесса позволяет поддерживать степень удаления серы из сырья на уровне 99,5 %. Остаточное содержание серы в полученном гидроочищенном дизельном топливе составляет в среднем 10...150 мг/кг. Анализ активности, а следовательно, остаточного содержания серы в гидрогенизате от температуры процесса для катализаторов № 1 и 2 приведен на рис. 3 и 4, соответственно.

Разброс данных по содержанию серы в гидрогенизате связан с нестабильностью концентрации сернистых соединений в исходном сырье, тем

не менее, наблюдается заметное снижение остаточного содержания серы с увеличением температуры процесса. Так, известно, что при увеличении температуры процесса с 200 до 400 °С степень превращения тиафена изменяется от 0 до 40 % [5], что, в свою очередь, связано с увеличением скорости реакций гидрирования серосодержащих соединений. Также повышение температуры процесса гидроочистки приводит к более глубокому удалению сернистых соединений из дизельного топлива с одновременным уменьшением влияния качества сырья на качество продукта, о чем свидетельствует меньший разброс значений содержания серы в гидрогенизате с увеличением температуры (рис. 2, 3).

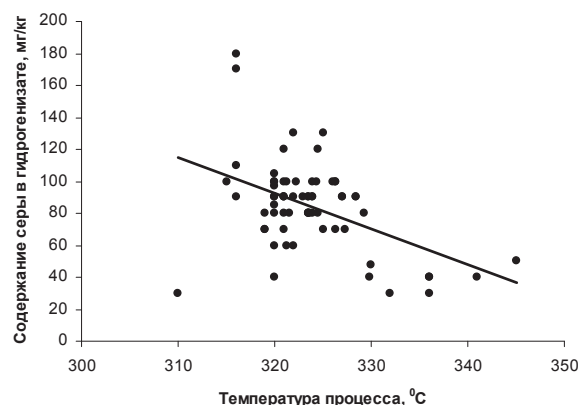


Рис. 3. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от температуры процесса при концентрации серы в сырье 0,80 мас. % для катализатора № 1

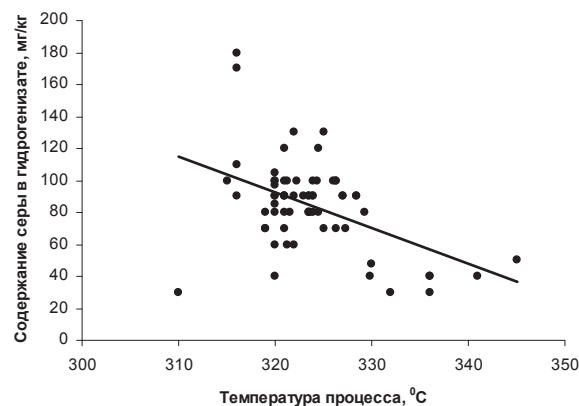


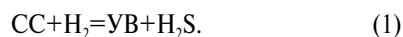
Рис. 4. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от температуры процесса при концентрации серы в сырье 0,80 мас. % для катализатора № 2

Кинетика процесса гидроочистки реальных промышленных видов сырья весьма сложна. Сложность определяется различием в скоростях превращения различных классов сернистых соединений (скорость гидрирования сернистых соединений уменьшается в ряду: меркаптаны > сульфиды > дисульфиды > тиафены > бензтиофены > дибензтиофены, что соответствует увеличению их стабильности [6]), а также изменением активности катализатора в ходе процесса. Таким образом, константы скорости превращения различных серосодержащих соединений, присутствующих в сырье, весьма

различны, а огромное их количество требует формализации механизма превращения и нахождение констант для каждой псевдогруппы в отдельности.

Ранее на основе термодинамического анализа реакций гидрирования серосодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе, была проведена оценка вероятности протекания реакций и составлена формализованная схема превращений, учитывающая превращения всех классов серосодержащих соединений. На базе предложенной формализованной схемы превращений разработана кинетическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива [6].

Для нахождения констант скорости превращения серосодержащих соединений на катализаторах № 1 и 2 была использована формализованная реакция превращения сернистых соединений (СС) в среде водорода ( $H_2$ ) до углеводорода (УВ) и сероводорода ( $H_2S$ ):



Из допущения, что реакция протекает в кинетической области согласно закону действующих масс, скорость химической реакции можно записать как произведение константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. Отсюда можно расписать скорость превращения и составить кинетическую модель, учитывающую изменение концентрации сернистых соединений в процессе гидроочистки:

$$W = k C_{CC} C_{H_2},$$

$$\frac{dC_{CC}}{dt} = -k C_{CC} C_{H_2},$$

где  $W$  — скорость химической реакции (1);  $k$  — константа скорости реакции;  $C$  — концентрация вещества.

При изучении кинетических закономерностей превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки используют простые кинетические уравнения псевдопервого порядка, принимающие во внимание наблюдаемую скорость процесса [7]:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \tau,$$

где  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации серы, соответственно;  $k$  — константа скорости химической реакции;  $\tau$  — время контакта.

Полученные значения констант скоростей химической реакции (1) для обоих катализаторов в зависимости от времени контакта представлены в таблице. Результаты испытаний фиксировались при температуре 320 °С и объёмной скорости подачи сырья 1,1 ч<sup>-1</sup>.

Содержание серы уменьшается с ростом температуры и увеличением времени контакта. Было отмечено, что при данной температуре и объёмной скорости оба катализатора позволяют получить дизельное топливо с содержанием серы менее 100 мг/кг. Значение констант скоростей реакций

превращения сернистых соединений с использованием катализатора № 2 выше, чем с использованием катализатора № 1. Такое различие в константах скоростей может быть обусловлено как различной концентрацией активных компонентов, так и различной площадью удельной поверхности и формой зерна катализатора. Так, катализатор № 1 имеет форму цилиндра, катализатор № 2 — трилистника. Известно, что размер и форма гранул катализатора определяют гидравлическое сопротивление слоя, а следовательно, и энергетические затраты на транспорт реагентов сквозь контактный аппарат. Катализатор, имеющий форму гранул в виде трехконечной звезды (зубцы образуют между собой угол около 120°) характеризуется на 50 % большей внешней поверхностью, перепад давления по слою на 20...30 % меньше по сравнению с катализатором с обычной цилиндрической формой гранул [8].

**Таблица.** Значения констант скоростей химической реакции превращения серосодержащих веществ на поверхности катализатора при  $T=320$  °С

| Время контакта, с | Катализатор № 1                     |                                   | Катализатор № 2                     |                                   |
|-------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
|                   | Константа скорости, с <sup>-1</sup> | Остаточное содержание серы, мг/кг | Константа скорости, с <sup>-1</sup> | Остаточное содержание серы, мг/кг |
| 2,73              | 3,26                                | 97                                | 3,26                                | 97                                |
| 2,77              | 3,19                                | 99                                | 3,19                                | 99                                |
| 2,79              | 3,16                                | 98                                | 3,16                                | 98                                |
| 2,8               | 3,16                                | 100                               | 3,20                                | 84                                |
| 2,84              | 3,09                                | 100                               | 3,16                                | 79                                |
| 2,86              | 3,09                                | 98                                | 3,15                                | 75                                |
| 2,87              | 3,09                                | 97                                | 3,11                                | 75                                |

Энергия активации рассчитана по уравнению [7]:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $E_{\text{акт}}$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Средняя энергия активации для катализаторов № 1 и 2 составила 130 и 80 кДж/моль соответственно. По литературным данным, превращение серосодержащих соединений в процессе гидрирования сопровождается на 20...30 кДж/моль большими величинами наблюдаемой энергии активации, чем превращение в процессе гидрогенолиза, предполагающего непосредственный разрыв связи C—S. При этом величина энергии активации превращения сернистых соединений в процессе гидрирования составляет 80...100 кДж/моль, гидрогенолиза — 110...140 кДж/моль [9].

В общем случае, по значению величин энергии активации можно сделать предположение о преобладании того или иного пути протекания реакции на данном типе катализатора. Таким образом, на катализаторе № 2 гидрообессеривание протекает в процессе гидрирования и гидрогенолиза сернистых соединений, в то время как на катализаторе № 1 преимущественно идут реакции гидрогенолиза.

Таким образом, проведена оценка эффективности работы двух промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива: Новокуйбышевского завода катализаторов и компании Axens. Рассчитана относительная активность катализаторов и изменение остаточного содержания общей серы в гидрогенизате в зависимости от температуры процесса. Определены величины констант скоростей и энергии активации превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки на двух типах катализаторов. Сделано

предположение, что на катализаторе № 2 гидрообессеривание протекает в процессах гидрирования и гидрогенолиза без явного преобладания той или иной реакции, в то время как на катализаторе № 1 преимущественно идут реакции гидрогенолиза. Полученные значения величин констант скоростей превращения серосодержащих соединений и их температурные зависимости могут быть использованы для прогнозирования остаточного содержания серы в очищаемом сырье на данных образцах катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. — М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. — 224 с.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа: Гилем, 2002. — 671 с.
3. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. — Москва: Химия, 1971. — 352 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и тестирование платиносодержащих катализаторов в процессах превращения углеводородов бензиновой фракции // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2007. — № 7. — С. 30–34.
5. Дружинин О.А., Коновальчиков О.Д., Хавкин В.А. Деструктивные процессы гидрогенизационного облагораживания дизельных дистиллятов // Наука и технология углеводородов. — 2003. — № 1. — С. 71–74.
6. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 321. — № 3. — С. 121–125.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: 4-е изд., испр. — М.: Высшая школа, 2001. — 527 с.
8. Боресков Г.К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. — Новосибирск: Наука, 1970. — С. 5–15.
9. Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed // Catalysis Today. — 1999. — V. 48. — P. 41–48.

Поступила 31.01.2013 г.

УДК 665.775:665.6.033.28

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ БИТУМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАЯН-ЭРХЭТ В ПРОЦЕССЕ АКВАТЕРМОЛИЗА

Е.Б. Кривцов, Ю.О. Карпов, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск  
E-mail: john@ipc.tsc.ru

Проведен акватермолиз битума месторождения Баян-Эрхэт (Монголия) в докритических и сверхкритических условиях. Показаны различия вещественного состава жидких продуктов в зависимости от условий термолитиза. Рассчитаны структурно-групповые параметры средних молекул смол и асфальтенов исходного битума и продуктов его акватермолитиза. Установлены закономерности изменения структур высокомолекулярных соединений (смол и асфальтенов) битума в протекающих процессах.

#### Ключевые слова:

Природный битум, акватермолитиз, смолы, асфальтены.

#### Key words:

Natural bitumen, aquathermolysis, resins, asphaltenes.

В последние годы в мире широко ведутся исследования, связанные с созданием новых высокоэффективных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья, такого как тяжелые и сверхтяжелые нефти, природные битумы и битумонасыщенные породы, асфальтиты и др. [1–4]. Это обусловлено неуклонным сокращением доли добываемых легких нефтей в мире и ежегодным приростом количества тяжелых нефтей, вовлекае-

мых в переработку. Ранее подобное сырье практически не использовалось в нефтехимической промышленности.

Тяжелое углеводородное сырье отличается высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и гетероатомных соединений. Не располагая научной информацией о составе этих компонентов, невозможно квалифицированно решать проблемы использования такого нетрадиционного

сырья. Получение данных по составу и структуре смолисто-асфальтеновых компонентов (например, [5–7]) необходимо для создания новых процессов переработки тяжелого нефтяного сырья. Значительная часть исследований связана с применением нетрадиционных методов, которые могли бы обеспечить получение из тяжелого сырья более легкой, так называемой синтетической нефти, которая в дальнейшем может перерабатываться по существующим схемам без существенных изменений технологических процессов на НПЗ.

Одним из перспективных способов получения синтетической нефти является термokatалитическое превращение тяжелого углеводородного сырья в среде водяного пара (в критических или сверхкритических условиях) при наличии каталитических добавок, например оксидов железа [8–10]. Особенности превращения состоят в том, что наряду с процессами деструкции нефтяных компонентов осуществляется взаимодействие паров воды с восстановленной формой катализатора с образованием водорода, который участвует в реакциях гидрирования (препятствуя рекомбинации образовавшихся радикалов) и гидрокрекинга. Вода в сверхкритических условиях обладает свойствами неполярного протондонорного растворителя [11–16], что позволяет существенно повысить эффективность термических процессов деструкции тяжелого нефтяного сырья и, как следствие, получить «синтетическую» нефть с низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений и высоким содержанием легкокипящих фракций.

Целью данной работы было выявление основных направлений изменения структуры молекул смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья, подвергшихся процессу акватермолиза в докритических и сверхкритических условиях.

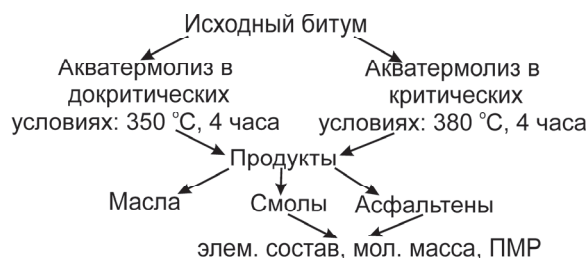
**Таблица 1.** Характеристика битума месторождения Баян-Эрхэт

| Показатель                         | Значение |
|------------------------------------|----------|
| Отношение Н/С                      | 1,82     |
| Средняя молекулярная масса, а.е.м. | 578      |
| Вещественный состав, мас. %:       |          |
| масла                              | 36,76    |
| смолы                              | 57,30    |
| асфальтены                         | 5,94     |
| Содержание, мас. %:                |          |
| серы                               | 0,45     |
| углерода                           | 85,26    |
| водорода                           | 13,13    |
| азота                              | 0,98     |
| кислорода                          | 0,18     |

В качестве объекта исследования был выбран образец битума с месторождения Баян-Эрхэт (Монголия). Битуинозные породы данного месторождения отличаются большим содержанием органического вещества (17...19 мас. %). Данный битум также характеризуется повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (более

50 %), имеет высокое отношение Н/С (1,82). Следует отметить относительно низкое содержание гетероатомов — суммарно их количество не превышает 2 мас. %.

Принципиальная схема проведения эксперимента по крекингу битума и анализу полученных продуктов приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема эксперимента

Акватермолиз битума проводился в реакторах объемом 12 см<sup>3</sup>, в которые загружались необходимые количества битума и дистиллированной воды, продолжительность крекинга составляла 4 часа при температурах 350 и 380 °C для достижения докритических и сверхкритических условий соответственно. После проведения термолиза образцы были количественно извлечены из реакторов, остатки воды удалены.

Групповой состав исходных образцов и продуктов акватермолиза устанавливали по традиционной схеме: сперва определяли содержание асфальтенов в образце «холодным» методом Гольде. Затем концентрацию смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1 (методика СТП СЖШИ 1217–2005, ИХН СО РАН).

Смолы и асфальтены, выделенные из исходных и термолизированных нефтей, подвергали структурно-групповому анализу (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [17].

Элементный анализ ВМС (высокомолекулярных соединений) исходного битума и продуктов его акватермолиза устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube.

Молекулярные массы смол и асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине на созданном в ИХН СО РАН приборе «Крион».

Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре AVANCE-AV-300 (растворитель — дейтерохлороформ, внутренний стандарт — гексаметилдисулфоксан) при 1%-й концентрации смол и асфальтенов.

Вещественный состав исходного битума и продуктов акватермолиза при различных условиях представлен в табл. 2. С увеличением температуры

крекинга увеличивается количество кокса и газовых продуктов. Видно, что основным типом протекающих реакций является термический крекинг молекул смол (содержание смол падает в два раза) с преимущественным образованием асфальтенов и масел. Проведение акватермолиза в докритических условиях (350 °С, 225 атм.) приводит к уплотнению продуктов реакции: содержание асфальтенов увеличивается более чем на порядок, подает количество масел, процессы собственно крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов практически не идут. При акватермолизе в более жестких условиях (сверхкритическое состояние воды, 380 °С, 225 атм.) изменяется баланс протекающих в системе реакций уплотнения-деструкции. Реакции крекинга начинают протекать достаточно интенсивно, образуются более низкомолекулярные продукты — дополнительные количества масел и газа, также образуется небольшое количество кокса.

**Таблица 2.** Изменения состава продуктов крекинга битума Баян-Эрхэт в процессе акватермолиза

| Образец                                  | Выход, мас. % |       |       |            |      |
|------------------------------------------|---------------|-------|-------|------------|------|
|                                          | газ           | масла | смолы | асфальтены | кокс |
| Исходный битум                           | 0,0           | 45,2  | 52,5  | 2,3        | 0,0  |
| Продукты докритического акватермолиза    | 1,5           | 41,4  | 30,1  | 27,0       | 0,0  |
| Продукты сверхкритического акватермолиза | 3,7           | 52,6  | 24,2  | 18,2       | 1,0  |

Результаты расчета СГА смол и асфальтенов исходного битума и продуктов его акватермолиза в различных условиях представлены в табл. 3. Структурно-групповой анализ молекул смол и асфальтенов битума Баян-Эрхэт показал, что в их составе преимущественно содержатся алифатические фрагменты и нафтенковые кольца, фактор ароматичности относительно невысок. Известно, что подобные структуры в условиях термического воздействия легко подвергаются реакциям циклизации и дегидрирования с образованием конденсированных полиароматических структур, при этом происходит отрыв низкомолекулярных фрагментов, образующих компоненты фракций НК — 360 °С. В процессе акватермолиза битума в докритических условиях растет молекулярная масса смол (в полтора раза), незначительно падает молекулярная масса асфальтенов, увеличивается число структурных блоков молекул как смол, так и асфальтенов, при этом их средний размер уменьшается. Уменьшается общее содержание колец (насыщенных и ароматических) в среднем структурном блоке, снижается степень замещенности колец, уменьшается длина алифатических цепей, увеличивается фактор ароматичности (доля атомов углерода, входящих в состав ароматических структур). В целом, процесс акватермолиза приводит к частичному разрушению насыщенных (алифатических и нафтенковых) фрагментов, ароматических колец, элиминированию гетероатомов (S, N) из состава молекул смол и асфальтенов. Следует отметить значительное уве-

личение содержания кислорода в продуктах акватермолиза — в два раза для смол и более чем в семь раз для асфальтенов. Это свидетельствует о вовлечении воды в протекающие процессы трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов.

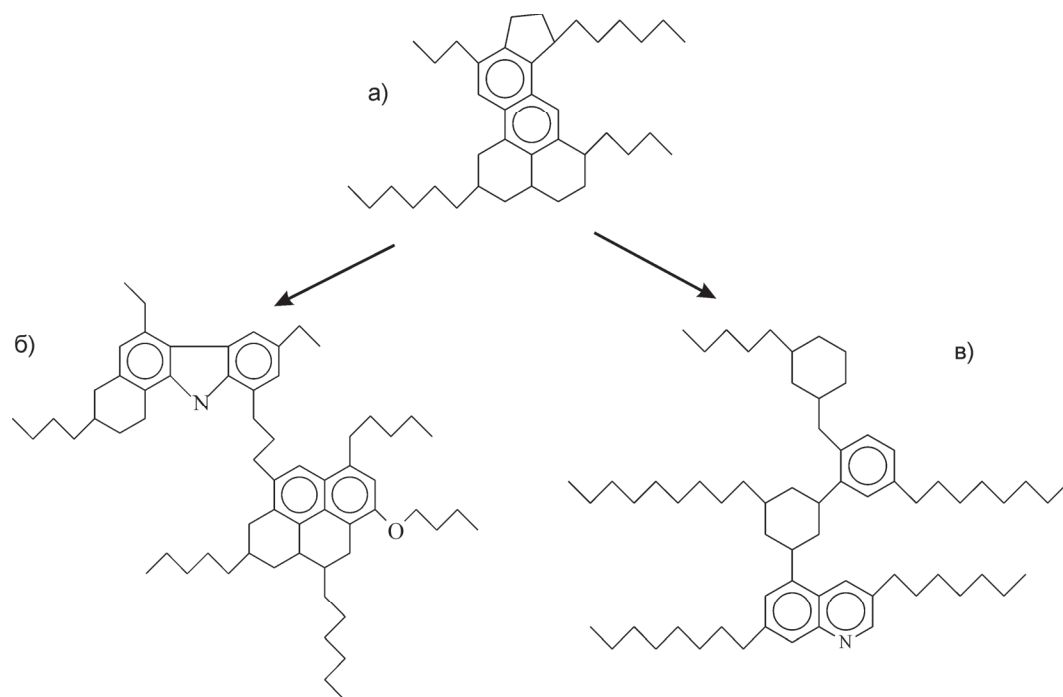
**Таблица 3.** Структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов битума Баян-Эрхэт и продуктов акватермолиза в различных условиях

| Объект исследования                   | Битум исходный | Продукты акватермолиза |            |                   |            |       |            |
|---------------------------------------|----------------|------------------------|------------|-------------------|------------|-------|------------|
|                                       |                | докритического         |            | сверхкритического |            |       |            |
|                                       |                | смолы                  | асфальтены | смолы             | асфальтены | смолы | асфальтены |
| Расчетные параметры                   |                |                        |            |                   |            |       |            |
| ММ                                    | а.е.м.         | 581                    | 2130       | 913               | 1998       | 899   | 1631       |
| Число атомов в средней молекуле       | C              | 41,73                  | 152,65     | 65,50             | 137,36     | 64,89 | 115,03     |
|                                       | H              | 65,88                  | 223,57     | 99,00             | 175,22     | 98,91 | 127,34     |
|                                       | N              | 0,46                   | 2,80       | 0,85              | 0,86       | 0,95  | 1,44       |
|                                       | S              | 0,08                   | 0,49       | 0,11              | 0,17       | 0,08  | 0,18       |
|                                       | O              | 0,31                   | 1,26       | 0,74              | 9,72       | 0,30  | 6,01       |
| Число блоков в молекуле               | $m_a$          | 1,02                   | 1,98       | 1,77              | 3,58       | 2,06  | 3,39       |
| Кольцевой состав                      | $K_o$          | 5,09                   | 21,58      | 6,00              | 25,06      | 7,96  | 21,75      |
|                                       | $K_a$          | 2,12                   | 10,92      | 4,77              | 12,40      | 4,14  | 12,48      |
|                                       | $K_{нас}$      | 2,97                   | 10,66      | 1,23              | 12,66      | 3,83  | 9,26       |
| Фактор ароматичности                  | $f_a$          | 22,58                  | 26,94      | 27,50             | 37,83      | 32,56 | 44,61      |
| Параметры средних структурных блоков* | $K_o^*$        | 4,99                   | 10,88      | 4,51              | 6,08       | 2,91  | 7,38       |
|                                       | $K_a^*$        | 2,08                   | 5,50       | 2,34              | 3,49       | 2,31  | 3,65       |
|                                       | $K_{нас}^*$    | 2,91                   | 5,38       | 2,17              | 2,59       | 0,60  | 3,73       |
|                                       | $C^*$          | 40,89                  | 76,96      | 37,09             | 38,42      | 31,45 | 33,89      |
|                                       | $C_n^*$        | 19,56                  | 33,31      | 17,94             | 13,33      | 18,71 | 3,18       |
|                                       | $C_a^*$        | 3,98                   | 8,91       | 4,27              | 4,84       | 3,11  | 3,89       |
|                                       | $C_\gamma^*$   | 4,72                   | 5,98       | 3,17              | 2,49       | 2,56  | 1,78       |

\* $K_o$  — общая кольчатость;  $K_a$  — число ароматических колец;  $K_{нас}$  — число насыщенных колец;  $C$  — общее число атомов углерода;  $C_n$  — число парафиновых атомов углерода;  $C_a$  — число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу;  $C_\gamma$  — число атомов углерода в положениях  $\beta$  и далее от ароматического кольца.

Проведение акватермолиза в сверхкритических условиях приводит к более глубоким изменениям структурных характеристик средних молекул смол и асфальтенов, чем в докритических условиях. На 500 а.е.м. падает молекулярная масса асфальтенов, увеличивается блочность молекул, при этом размеры среднего структурного блока уменьшаются незначительно. В молекулах смол практически полностью разрушаются нафтенковые кольца, в два раза падает средняя длина алкильных заместителей. Структурные блоки молекул асфальтенов теряют в среднем по два нафтенковых и два ароматических цикла, приблизительно в два раза падает количество алкильных заместителей и в три раза — их длина. Фактор ароматичности для молекул смол увеличивается в полтора, а для молекул асфальтенов — практически в два раза. Следует отметить, что содержание кислорода увеличивается только в асфальтенах.





**Рис. 2.** Гипотетические усредненные структуры молекул смол битума месторождения Баян-Эрхэт: а) исходная; б) после авкатермолиза в докритических условиях; в) после авкатермолиза в сверхкритических условиях

Полученные данные структурно-группового анализа, несмотря на их полноту, не позволяют достаточно наглядно продемонстрировать изменения, происходящие с молекулами смол и асфальтенов в процессе авкатермолиза. Для этого были построены гипотетические структуры усредненных молекул смол и асфальтенов с помощью программы [18], разработанной в ИХН СО РАН, алгоритм которой подробно описан в [19–21]. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

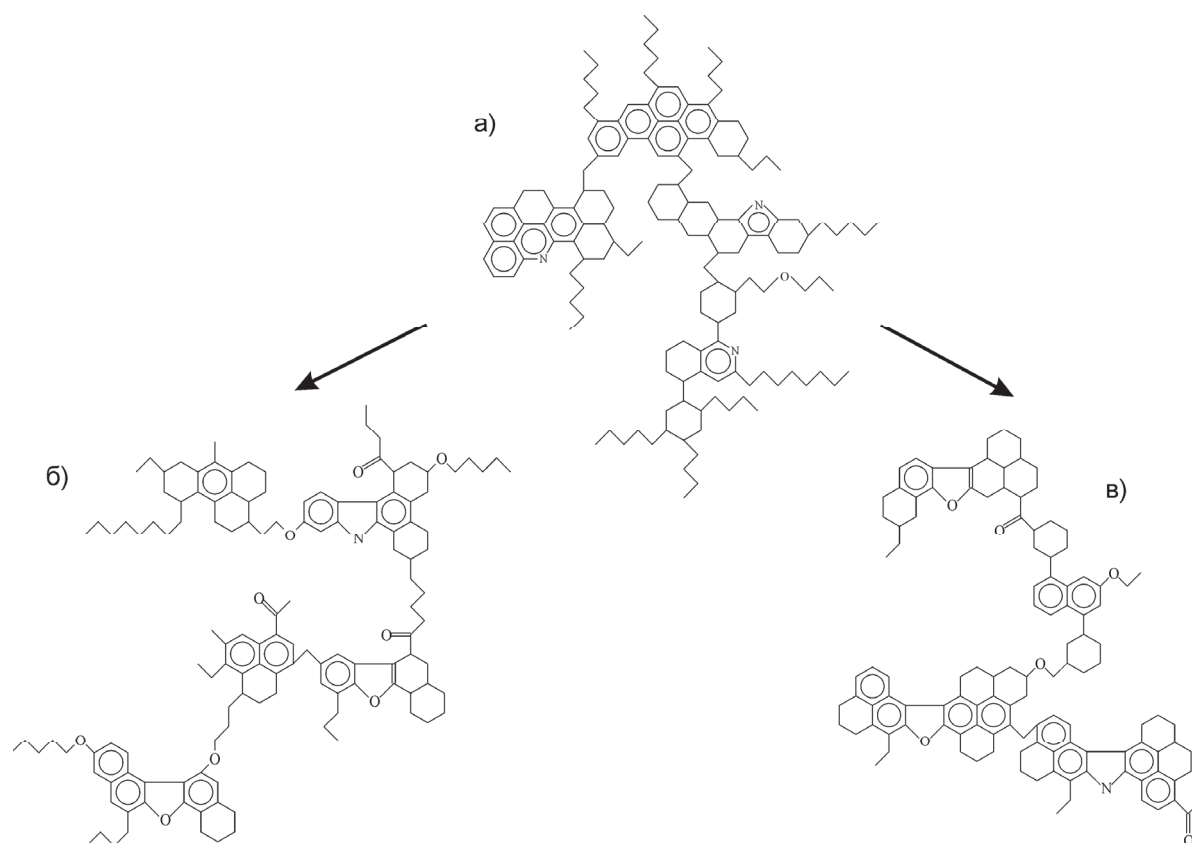
В процессе авкатермолиза в докритических условиях наблюдается конденсация исходных молекул смол (число структурных блоков увеличивается в два раза), появляются гетероатомы в составе средних молекул (рис. 2, а, б). Длина алкильных заместителей сокращается вследствие протекающих процессов образования дополнительных нафтеновых и ароматических циклов, что приводит к повышению фактора ароматичности новообразованных молекул смол. Авкатермолиз в сверхкритических условиях (рис. 2, в), наоборот, приводит к частичному разрушению нафтеновых колец и алкильного обрамления. Фактор ароматичности молекул смол растет вследствие накопления термически более стабильных ароматических структур.

Трансформация молекул асфальтенов битума Баян-Эрхэт представлена на рис. 3. Авкатермолиз в докритических условиях (рис. 3, б) приводит к увеличению блочности молекулы, при этом падает средний размер блока, средняя длина алкильных заместителей значительно сокращается. Происходит частичное разрушение нафтеновых структур, продукты крекинга обогащаются кислородсодержащими структурами. Авкатермолиз в сверхкрити-

ческих условиях (рис. 3, в) приводит к значительным изменениям средней структуры молекул асфальтенов. Практически полностью исчезают алкильные заместители и нафтеновые структуры, падает средний размер блока. Сокращается длина алифатических цепей, соединяющих структурные блоки, молекулы становятся более компактными. Ароматичность полученных структурных блоков, напротив, существенно возрастает. Сокращается количество кислородсодержащих структур, входящих в состав средней молекулы асфальтенов (по сравнению с асфальтенами докритического авкатермолиза).

#### Выводы

1. Установлены гипотетические структуры молекул смол и асфальтенов битума Баян-Эрхэт. Показано, что они практически не содержат гетероатомов, ароматические и нафтеновые циклы представлены в сопоставимых количествах, присутствует значительное количество достаточно длинных алкильных заместителей.
2. Авкатермолиз битума в докритических условиях приводит к протеканию реакций уплотнения смол в асфальтены. Происходит частичная циклизация алифатических фрагментов молекул в нафтеновые, в составе молекул смол и асфальтенов появляются кислородсодержащие структуры, увеличивается количество структурных блоков средних молекул в полтора-два раза.
3. Повышение температуры (авкатермолиз битума в сверхкритических условиях) инициирует реакции крекинга смолистых компонентов, при этом вода, присутствующая в системе, также



**Рис. 3.** Гипотетические усредненные структуры молекул асфальтенов битума месторождения Баян-Эрхэт: а) исходная; б) после авкатермолиза в докритических условиях; в) после авкатермолиза в сверхкритических условиях

участвует в протекающих реакциях. Снижается количество и длина алифатических заместителей, разрушаются нафтенновые фрагменты. Количество структурных блоков молекул смол

и асфальтенов увеличивается, но при этом значительно уменьшается их размер, среди кислородсодержащих структур остаются наиболее термически стабильные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joshi B., Aniruddha B. Pandit. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: a Review // *Industrial Engineering & Chemical Research*. – 2008. – V. 47. – № 23. – P. 8960–8988.
2. Shuyi Zhang, Dong Liu, Wenan Deng, Guohe Que. A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology // *Energy&Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 6. – P. 3057–3062.
3. Hydroprocessing of heavy oils and residua. / Ed. J.G. Speight et al. – Boca Raton. London. New York: CRC Press. – 2007. – 345 p.
4. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Флеш пиролиз природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 87–91.
5. Wenjie Xie, Wenjun Fang, Dan Li, Yan Xing, Yongsheng Guo, Ruisen Lin. Coking of Model Hydrocarbon Fuels under Supercritical Condition // *Energy&Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 2997–3001.
6. Fatima A. Ali, Ghaloum N., Hauser A. Structure Representation of Asphaltene GPC Fractions Derived from Kuwaiti Residual Oils // *Energy&Fuels*. – 2006. – V. 20. – P. 231–238.
7. Trejo F., Ancheyta J., Rana M.S. Structural Characterization of Asphaltenes Obtained from Hydroprocessed Crude Oils by SEM and TEM // *Energy&Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 429–439.
8. Eri Fumoto, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi. Production of Light Oil by Oxidative Cracking of Oil Sand Bitumen Using Iron Oxide Catalysts in a Steam Atmosphere // *Energy&Fuels*. – 2011. – V. 25. – P. 524–527.
9. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Пиролиз нефтяного остатка и некоторых органических соединений в среде водяного пара в присутствии гематита // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1997. – № 3. – С. 287–291.
10. Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Steam cracking of coal-derived liquids and some aromatic compounds in the presence of haematite // *Fuel*. – 1996. – V. 75. – № 7. – P. 791–794.
11. Yuan X.Z., Tong J.Y., Zeng G.M., H. Li, W. Xie. Comparative Studies of Products Obtained at Different Temperatures during Straw Liquefaction by Hot Compressed Water // *Energy&Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 3262–3267.
12. An-gui Zhang, Jinsen Gao, Gang Wang, Chunming Xu, Xinying Lan, Guoqing Ning, Yongmei Liang. Reaction Performance and Chemical Structure Changes of Oil Sand Bitumen during the Fluid Thermal Process // *Energy&Fuels*. – 2011. – V. 25. – P. 3615–3623.
13. Li-Qun Zhao, Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Pei-Qing Yuan, Shan-Xiang Lu, Wei-Kang Yuan. Experimental Study on Vacuum Residue Upgrading through Pyrolysis in Supercritical Water // *Energy&Fuels*. – 2006. – V. 20. – P. 2067–2071.

14. Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao. Effects of Supercritical Water in vacuum Residue Upgrading // *Energy&Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 3178–3183.
15. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Нова С.В., Рокосов Ю.В. Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 122–127.
16. Антипенко В.Р. Состав фракции масел продуктов неизотермического акватермолиза высокосернистого природного асфальтита // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 125–129.
17. Камьянов В.Ф., Большаков Г.В. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.
18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612415 / Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. – № 2010610722; заяв. 12.02.2010; дата регистрации 06.04.2010.
19. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – № 2. – С. 177–187.
20. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Построение молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов // *Перспективы развития фундаментальных наук: Матер. VI Междунар. конф. студентов и молодых ученых*. – Томск, 2009. – С. 353–356.
21. Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 123 с.

Поступила 04.02.2013 г.

УДК 666.972.162

## ГИДРОФОБИЗАТОР НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н.Н. Дебелова, Н.П. Горленко<sup>1</sup>, В.П. Нехорошев<sup>1</sup>, Ю.С. Саркисов, Е.Н. Завьялова<sup>2</sup>, П.Б. Завьялов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Сургутский государственный университет

<sup>2</sup>Томский государственный университет

<sup>3</sup>Томский политехнический университет

Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: mackevichn72@mail.ru

Предложена гидрофобная защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделий с применением атактического полипропилена.

### Ключевые слова:

Гидрофобная защита, строительные материалы.

### Key words:

Hydrophobic protection, building materials.

### Введение

Защита капиллярно-пористых материалов и изделий на их основе от проникновения влаги является актуальной проблемой, как в теоретическом, так и практическом плане. Наиболее полно теоретические аспекты гидрофобной защиты материалов рассмотрены в [1]. На практике преимущественно применяют различного рода синтетические гидрофобизаторы. В настоящее время в мире производится более ста видов гидрофобизаторов, обладающих различными реологическими, химическими и другими свойствами. Наиболее распространенные – кремнийорганические или силиконовые гидрофобизаторы на основе алкилсиликонов калия, алкоксисиланов гидросодержащих силоксанов, гидроксидсодержащих силоксанов. Среди современных гидрофобных материалов можно выделить различного рода полиорганосилоксаны: жидкости (полиметил- полиметилгидридсилоксаны), алкилсиликонаты щелочных металлов, смолы (полиметилфенил- и полиметилсилоксаны), а также композиции на их основе и эластомеры [2–4].

В настоящей работе предлагается в качестве гидрофобизатора применять модифицированный атактический полипропилен (АПП), который является побочным продуктом при производстве полипропилена. Среди полиолефинов АПП является наиболее реакционно-способным полимером, который легко поддается химическому модифицированию, что позволяет целенаправленно регулировать широкий круг его физико-химических свойств. Одним из эффективных способов модифицирования является окисление атактического полипропилена. Известно, что в зависимости от времени и температуры окисления состав и свойства композиции изменяются в широких пределах. После проведения модифицирования окисленный атактический полипропилен (ОАПП) представляет собой твердотельный термопластичный материал с повышенными адгезионными свойствами и низким значением водопоглощения [5]. Кроме того, путем введения химических добавок, наряду с водоотталкивающей способностью, обрабатываемой поверхности можно придавать, например, декоративные, износостойкие и другие свойства.

Цель работы заключается в исследовании адгезионных свойств окисленного атактического полипропилена к поверхности капиллярно-пористых тел различной природы и оценка эффективности защиты материалов от проникновения влаги.

Объекты исследования: модифицированный атактический полипропилен; капиллярно-пористые строительные материалы: цементный камень, гипс, силикатный кирпич, древесина.

#### Экспериментальная часть

В работе исследованы адгезия окисленного атактического полипропилена к поверхности строительных материалов и кинетика водопоглощения на цементных, гипсовых материалах, силикатном кирпиче, древесине как на исходных, так и гидрофобизированных образцах.

Цементные и гипсовые материалы готовили путем смешивания оптимальных количеств воды с навесками цемента и гипса и формовали образцы-кубики размером 2×2×2 см. Цементный камень набирал прочность в течение 28 суток во влажных условиях, а гипсовые кубики твердели на воздухе в течение 3 суток. Из силикатного кирпича и древесины вырезали образцы указанных выше размеров. Образцы помещали в ёмкость, наполненную водой с таким расчётом, чтобы уровень воды был выше верхнего уровня уложенных образцов на 50 мм, и через заданные промежутки времени определяли изменение массы образцов. Водопоглощение отдельного образца по массе ( $W_M$ ) в процентах определяли по формуле:  $W_M = \frac{m_c - m_b}{m_c}$ , где  $m_c$  – масса

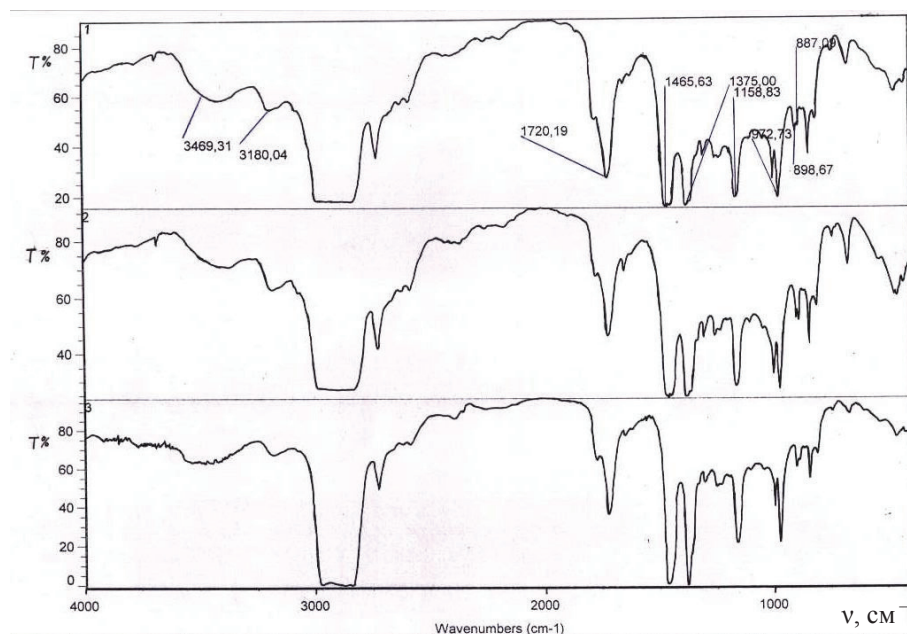
высушенного образца, г;  $m_b$  – масса водонасыщенного образца, г.

Гидрофобизацию исследуемых образцов проводили из расплава методом окунания в окисленный при температуре 180 °С в течение двух часов атактический полипропилен (ОАПП) [6]. В табл. 1 приведены некоторые свойства ОАПП по сравнению с исходным АПП.

**Таблица 1.** Свойства атактического полипропилена до и после окисления

| Показатель                                            | Исходный (АПП) | Окисленный (ОАПП) |
|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| Молекулярная масса, $M_n \cdot 10^{-3}$               | 36,0           | 29,0              |
| $M_w/M_n$                                             | 5,5            | 7,0               |
| Содержание карбонильных групп, мол. %                 | 0,0            | 0,29              |
| Содержание примесей изотактической фракции, мас. %    | 14,0           | 2,0               |
| Температура размягчения по Киш, °С                    | 112,0          | 99,5              |
| Глубина проникновения иглы при 25 °С, толщиной 0,1 мм | 40,0           | 48,0              |

В ИК-спектрах окисленного атактического полипропилена (рис. 1) наблюдаются валентные колебания (C=O)-группы кетонов с максимумом в области 1720  $\text{см}^{-1}$ ; в области 3400...3200  $\text{см}^{-1}$  имеются характерные широкие полосы поглощения слабой интенсивности валентных колебаний OH-групп, связанных водородными связями, относящихся к спиртам, и одиночных OH-групп; малоинтенсивное поглощение в области 1660  $\text{см}^{-1}$ , относящееся к валентным колебаниям двойных C=C-связей.



**Рис. 1.** ИК-спектры окисленного атактического полипропилена: 1 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 1 таб. 1) при 180 °С в течение 2 ч; 2 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 1) при 180 °С в течение 4 ч; 3 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 4) при 250 °С в течение 5 ч

зей, в сочетании с полосами поглощения деформационных колебаний при 830, 887, 898, 971 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии большого количества винильных и винилиденовых двойных связей.

Для оценки адгезионной прочности ОАПП на поверхность материала наносился тонкий слой расплавленного полимера, затем система охлаждалась в естественных условиях и выдерживалась в течение суток с целью стабилизации протекающих здесь процессов. На гидрофобизированную поверхность наносилась капля дистиллированной воды и измерялся угол краевого смачивания, по величине которого судили об адгезионных свойствах полимера к поверхности образцов-кубиков. Расчеты параметров адгезии пленки АПП к капиллярно-пористым телам проводили по формулам [7]:  $F_{отр} = ta$  – сила отрыва, Н;  $W_{отр} = F_{отр}h/S$  – адгезионная прочность, Дж/м<sup>2</sup>;  $W_{адг} = F_{отр}(1 - \cos\theta)/b$  – работа адгезии, Дж/м<sup>2</sup>;  $W_{ког} = W_{адг}/(1 + \cos\theta)$  – работа когезии, Дж/м<sup>2</sup>;  $F = W_{адг} - W_{ког}$  – коэффициент растекания капли Гаркинса, Дж/м<sup>2</sup>.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, кинетика водопоглощения на исходных образцах имеет близкую природу. Расчет и анализ кинетических кривых показывает, что процессы диффузии влаги в объем образцов описываются общим уравнением:

$$C = a + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_2 \cdot t), \quad (1)$$

где  $k_1, k_2$  – константы скоростей диффузии;  $a, b, c$  – постоянные коэффициенты;  $(b+c)$  – максимальное количество влаги, поглощенное образцом;  $[a-(b+c)]$  – первоначальное количество влаги в образце;  $t$  – время поглощения влаги. Параметры кинетических уравнений для капиллярно-пористых тел приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Параметры кинетических уравнений для различных капиллярно-пористых тел.

| Образец           | a  | b   | c   | $k_1$ | $k_2$ |
|-------------------|----|-----|-----|-------|-------|
| Цементный камень  | 14 | -2  | -9  | -0,10 | -0,05 |
| Гипс              | 22 | -8  | -12 | -0,10 | -0,05 |
| Силикатный кирпич | 22 | -8  | -9  | -0,10 | -0,02 |
| Древесина         | 30 | -12 | -12 | -0,05 | -0,02 |

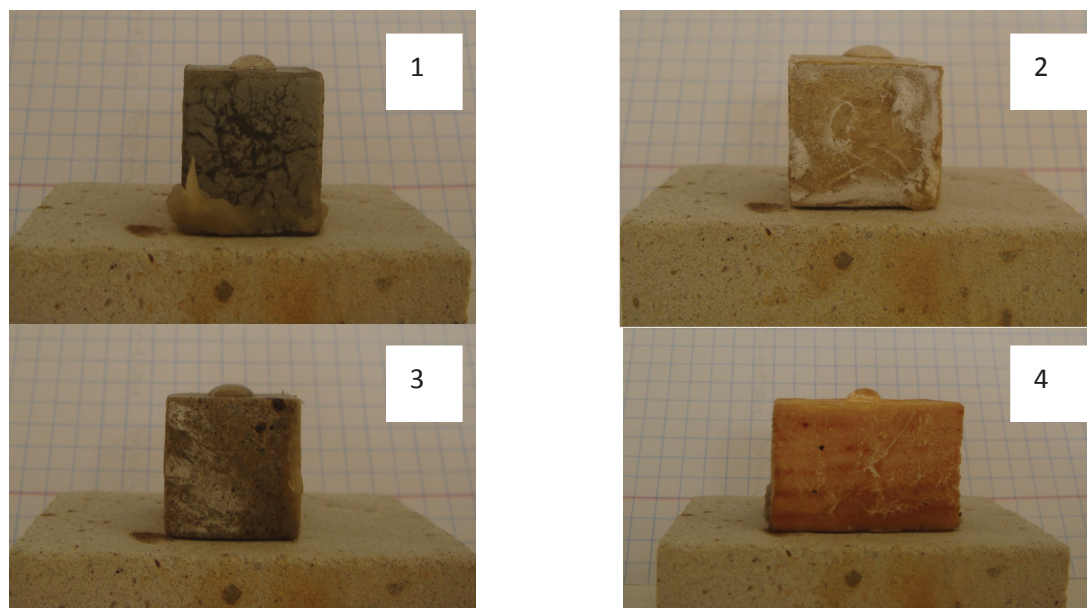
Как видно из данных табл. 2 и уравнения (1), процесс водопоглощения характеризуется двумя константами диффузии. По нашему мнению, это связано с наличием различных по размерам пор в исследуемых образцах.

Примеры формы капель воды на поверхности различных образцов, гидрофобизированных окисленным атактическим полипропиленом, приведены на рис. 2. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты расчетов параметров адгезии пленки окисленного атактического полипропилена к поверхности различных капиллярно-пористых тел

| Параметры         | $F_{отр} \cdot 10^{-3}$ | $W_{отр} \cdot 10^{-3}$ | $W_{адг} \cdot 10^{-2}$ | $W_{ког} \cdot 10^{-2}$ | F     |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| Цементный камень  | 2,7±0,2                 | 0,86±0,2                | 0,237±0,2               | 1,967±0,2               | -1,73 |
| Гипс              | 6,0±0,3                 | 1,91±0,3                | 0,406±0,3               | 1,255±0,3               | -0,85 |
| Силикатный кирпич | 1,9±0,2                 | 0,60±0,2                | 0,142±0,2               | 0,562±0,2               | -0,42 |
| Древесина         | 8,2±0,3                 | 2,61±0,3                | 0,621±0,3               | 2,561±0,3               | -1,94 |

Как видно из табл. 3, окисленный атактический полипропилен обладает достаточно высокой адгезионной прочностью к исследованным образцам, а наибольшая адгезия наблюдается к поверхности древесины. По-видимому, здесь определяющую роль играет не только природа химической связи гидрофобизатора, структура, размеры и распреде-



**Рис. 2.** Формы капель воды на поверхности образцов через 5 минут нанесения: 1 – цементный камень; 2 – гипс; 3 – силикатный кирпич; 4 – древесина



ление пор материала, но и наличие родственных функциональных групп адсорбата. Так, например, в ОАПП (табл. 1), так же как и в древесине, присутствуют карбонильные группы, что и определяет более высокое значение адгезионной прочности окисленного атактического полипропилена к поверхности древесины.

Отрицательные значения коэффициента Гаркинса указывают на то, что капли воды не растекаются на поверхности исследуемых образцов.

**Таблица 4.** Водопоглощение гидрофобизированных (гф) и негидрофобизированных (нгф) образцов (доверительный интервал  $\pm 0,02$ )

| Время, мин | Водопоглощение, % |      |      |       |                   |       |           |       |
|------------|-------------------|------|------|-------|-------------------|-------|-----------|-------|
|            | Цементный камень  |      | Гипс |       | Силикатный кирпич |       | Древесина |       |
|            | гф                | нгф  | гф   | нгф   | гф                | нгф   | гф        | нгф   |
| 1          | 0,00              | 3,35 | 0,00 | 18,24 | 0,00              | 6,36  | 0,03      | 7,17  |
| 5          | 0,04              | 5,10 | 0,36 | 19,78 | 0,02              | 10,40 | 0,70      | 8,41  |
| 10         | 0,06              | 5,47 | 0,54 | 20,00 | 0,04              | 10,86 | 0,12      | 9,06  |
| 20         | 0,09              | 5,58 | 0,89 | 20,22 | 0,07              | 12,25 | 0,26      | 9,45  |
| 25         | 0,11              | 5,62 | 1,05 | 20,24 | 0,09              | 12,64 | 0,35      | 9,67  |
| 30         | 0,12              | 5,64 | 1,25 | 20,24 | 0,10              | 13,04 | 0,42      | 9,78  |
| 35         | 0,12              | 5,66 | 1,43 | 20,24 | 0,10              | 13,10 | 0,43      | 10,13 |
| 60         | 0,13              | 5,79 | 1,94 | 20,24 | 0,11              | 13,20 | 0,44      | 10,63 |

По результатам испытания водопоглощения гидрофобизированных окисленным атактическим

полипропиленом образцов установлено, что обработка поверхности капиллярно-пористых тел позволяет снизить водопоглощение в среднем на 90...98 % (табл. 4) и тем самым увеличить долговечность строительного материала [8, 9].

#### Выводы

1. На основе исследования кинетики процессов водопоглощения на цементном камне, гипсе, силикатном кирпиче, древесине показано, что диффузия влаги в объем образцов описывается общим уравнением:

$$C = a + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_2 \cdot t).$$

2. По результатам измерения краевого угла смачивания установлено, что окисленный при температуре 180 °С в течение двух часов атактический полипропилен имеет значения адгезионной прочности к поверхности исследованных строительных материалов в пределах  $(1,9...8,2) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, увеличивающиеся в ряду: силикатный кирпич—цементный камень—гипс—древесина. Рассчитаны количественные характеристики параметров адгезии к поверхности капиллярно-пористых тел, а именно работа адгезии, работа когезии, коэффициент растекания капли.
3. Показано, что нанесение окисленного атактического полипропилена на поверхность исследуемых строительных материалов позволяет снизить их водопоглощение на 90...98 % [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Успехи химии. — М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2008. — 637 с.
2. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Луцкевич Э.Я. Кремнийэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. — Л.: Химия, 1966. — 544 с.
3. Вершинина Г.С. Применение кремнийорганических соединений в строительстве. — М.: Стройизд, 1989. — 62 с.
4. Кротова В.А. Органосиликатные и кремнийорганические материалы в практике строительных, противокоррозионных, защитно-декоративных, ремонтных и реставрационных работ // V Междунар. симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Матер. научно-практ. конф. / под ред. В.А. Кротова. — Л., 1991. — 76 с.
5. Нехорошева А.В., Нехорошев В.П. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, свойства и применение: моногр. — Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. — 130 с.
6. Нехорошев В.П., Балахонов Е.Г., Давыдов Д.И. Химическое модифицирование АПП методами термической и термоокислительной деструкции // Пластические массы. — 1989. — № 2. — С. 82—85.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
8. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Системная, структурная и информационная организация дисперсных систем // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 2. — С. 21—24.
9. Верещагин В.И., Рихванов Л.П., Саркисов Ю.С., Асоков Ю.Ф., Смирнов А.П. Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 12—15.
10. Способ защиты строительных материалов и конструкций от воздействия влаги: пат. № 2231603 Рос. Федерация. МПК E 04B 1/644; опубл. 27.06.04, Бюл. № 3. — 18 с.

Поступила 08.11.2012 г.



## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИНДЕНА С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$

А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.И. Мельник, Е.Б. Зяббарова

Томский политехнический университет

E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru

*Исследована сополимеризация дициклопентадиена и индена в растворе толуола под действием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ . Установлено, что в этом случае образуется чередующийся сополимер, причем более активным мономером в смеси является дициклопентадиен. Сделан вывод о том, что при соотношении дициклопентадиена к индену, равному 0,55:0,45, что соответствует азеотропной точке на кривой состава сополимера, молекулярные массы сополимеров, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от содержания дициклопентадиена в сополимере.*

### Ключевые слова:

Сополимеризация, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, дициклопентадиен, инден, константы сополимеризации, молекулярно-массовое распределение, тепловыделение в системе.

### Key words:

Copolymerization, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, dicyclopentadiene, indene, copolymerization constants, molecular weight distribution, heat generation in the system.

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз углеводородного сырья, в результате которого помимо целевых продуктов — этилена и пропилена — образуется большое количество побочных жидких продуктов пиролиза. Одним из перспективных направлений использования жидких продуктов пиролиза является получение нефтеполимерных смол (НПС) — термопластичных полимеров с температурами размягчения от 60 до 150 °С, нашедших широкое применение в качестве заменителей продуктов природного происхождения [1].

Состав жидких продуктов пиролиза зависит не только от режима процесса пиролиза, но и от вида используемого сырья — газа, прямогонного бензина, атмосферного газойля. Так, при использовании атмосферного газойля при пиролизе образуется фракция  $C_9$  с очень низким содержанием дициклопентадиена (ДЦПД), около 2 %, в то время как при использовании прямогонного бензина его содержание может достигать 17...20 %. Вместе с тем содержание индена во фракции меняется незначительно: 3...7 %, и это напрямую сказывается на свойствах НПС.

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее последовательным методом является изучение закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза. В данной работе была исследована сополимеризация одного из важнейших компонентов — дициклопентадиена — с инденом (Ин), присутствующих практически во всех фракциях пироконденсата, под действием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$  в растворе толуола.

Известно, что мономеры, входящие в состав жидких продуктов пиролиза, в присутствии кислот Льюиса образуют сополимеры, причем процесс сополимеризации протекает по катионному механизму [2, 3].

### Экспериментальная часть

Сополимеризацию дициклопентадиена и индена проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [4]. Процесс вели в растворе толуола при исходных концентрациях дициклопентадиена и стирола, равных 0,142...1,192 моль/л, в различных соотношениях. В качестве инициатора использовали каталитическую систему диэтилалюминийхлорида с тетрахлоридом титана в молярном соотношении 1:1 с концентрацией  $17,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л в растворе толуола. Дезактивацию каталитической системы осуществляли добавлением расчетного количества оксида пропилена.

Дициклопентадиен фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой под уменьшенным давлением ~6,6 кПа. Инден очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при давлении ~6,6 кПа. Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [5]. Оксид пропилена (ГОСТ 23001-88) сушили хлористым кальцием и перед использованием перегоняли.

$(C_2H_5)_2AlCl$  использовали в виде раствора в толуоле с плотностью 0,189 г/см<sup>3</sup>.  $TiCl_4$  с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с  $TiCl_4$  и  $(C_2H_5)_2AlCl$  проводили в боксе с инертной атмосферой.

Гель-проникающую хроматографию полученных сополимеров проводили на приборе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (колонка GPC/SEC (стирогель), длина 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм, скорость элюента 1 мл/с, калибровка по стандартам полистирола известной молекулярной массы).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см<sup>-1</sup>. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье-спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

### Результаты и их обсуждение

Изучение кинетики сополимеризации осуществляли с помощью термометрического метода, поскольку при проведении процесса в адиабатическом реакторе при небольшом перепаде температур термометрическая кривая является одновременно и кинетической [6]. В результате эксперимента были получены термометрические кривые, преобразование которых в полулогарифмические [7] позволило рассчитать наблюдаемые константы скорости сополимеризации (табл. 1).

**Таблица 1.** Сополимеризация индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl–TiCl<sub>4</sub> (17,8·10<sup>-3</sup> моль/л)

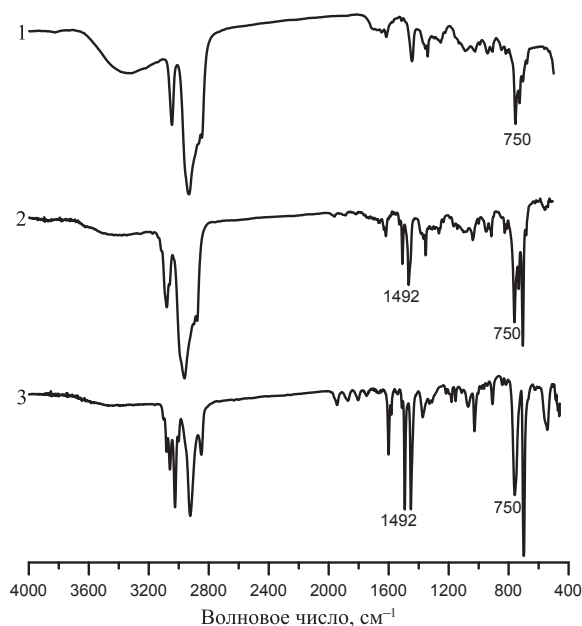
| C <sub>инд</sub> ,<br>моль/л | C <sub>дцпд</sub> ,<br>моль/л | M <sub>ин</sub> | M <sub>дцпд</sub> | 10 <sup>3</sup> ·k <sub>наб</sub> | K <sub>норм</sub> | ЯМР             |                   | ИКС |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----|
|                              |                               |                 |                   |                                   |                   | m <sub>ин</sub> | m <sub>дцпд</sub> |     |
| 0                            | 1,383                         | 0               | 1,000             | 14,55                             | 0                 | 0               | 0                 | 0   |
| 0,170                        | 1,210                         | 0,145           | 0,855             | 1,10                              | 0,147             | 0,160           | –                 | –   |
| 0,341                        | 1,038                         | 0,284           | 0,716             | 1,90                              | 0,253             | 0,252           | 0,287             | –   |
| 0,511                        | 0,865                         | 0,416           | 0,584             | 2,50                              | 0,333             | 0,327           | –                 | –   |
| 0,511                        | 0,865                         | 0,416           | 0,584             | 2,50                              | 0,333             | 0,340           | 0,365             | –   |
| 0,511                        | 0,865                         | 0,416           | 0,584             | 2,50                              | 0,333             | 0,358           | –                 | –   |
| 0,682                        | 0,692                         | 0,543           | 0,457             | 2,80                              | 0,373             | 0,386           | –                 | –   |
| 0,682                        | 0,692                         | 0,543           | 0,457             | 2,80                              | 0,373             | 0,408           | 0,407             | –   |
| 0,852                        | 0,519                         | 0,664           | 0,336             | 3,30                              | 0,440             | –               | 0,468             | –   |
| 1,023                        | 0,346                         | 0,781           | 0,219             | 4,10                              | 0,547             | 0,534           | 0,514             | –   |
| 1,193                        | 0,173                         | 0,893           | 0,107             | 4,90                              | 0,653             | 0,657           | 0,677             | –   |
| 1,364                        | 0                             | 1,000           | 0                 | 7,50                              | 1,000             | 1,000           | 1,000             | –   |

Полученные значения наблюдаемых констант скорости сополимеризации нормировали по наибольшему в ряду увеличивающихся значений. Для сополимеризации индена с дициклопентадиеном под действием каталитической системы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl–TiCl<sub>4</sub> нормировочным значением выбрана наблюдаемая константа скорости полимеризации индена. По нормированным значениям констант брутто-скорости реакции сополимеризации был определен состав сополимера, который также контролировался методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектр сополимера индена с дициклопентадиеном приведен на рис. 1.

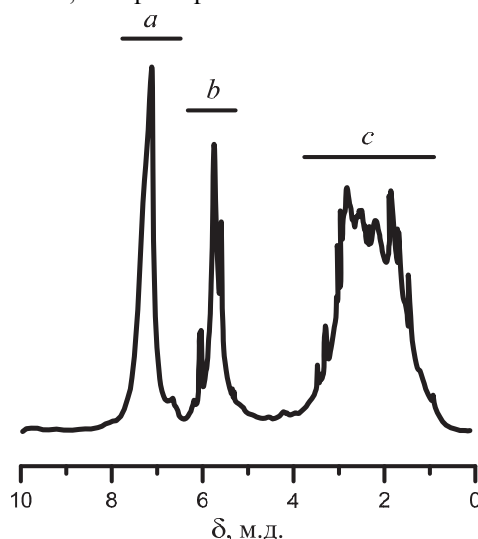
В ИК-спектрах полииндена (ПИН) и сополимера индена с ДЦПД присутствует полоса поглощения мономзамещенного бензола при 1492 см<sup>-1</sup>,

которая отсутствует в ИК-спектре полидициклопентадиена (ПДЦПД).



**Рис. 1.** ИК-спектры полидициклопентадиена (1), сополимера индена с дициклопентадиеном (2) и полииндена (3), полученных в растворе толуола под действием каталитической системы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl–TiCl<sub>4</sub>

Расчет состава сополимера индена с дициклопентадиеном по данным ИК-спектроскопии производили следующим образом. Определяли площади пиков поглощения при 1492 и 750 см<sup>-1</sup> и рассчитывали отношение площадей этих пиков поглощения в ПДЦПД, которое принимали за 0. Далее определяли отношение площадей этих же пиков в ПИН, которое принимали за 1.



**Рис. 2.** ЯМР <sup>1</sup>H-спектр сополимера индена с дициклопентадиеном: а – область сигналов ароматических протонов; b – область сигналов олефиновых протонов; с – область сигналов алифатических протонов

Определяли соотношение площадей пиков поглощения при 1492 и 750 см<sup>-1</sup> в сополимерах (СПЛ)

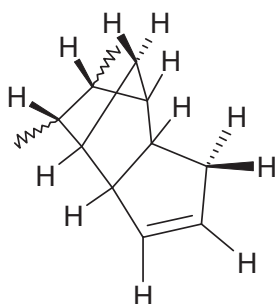
и рассчитывали состав сополимеров ( $m_{\text{ин}}$ ) по следующей формуле:

$$m_{\text{ст}} = \frac{\left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{СПЛ}} - \left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{ПДЦПД}}}{\left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{ПС}} - \left(\frac{S_{1492}}{S_{750}}\right)^{\text{ПДЦПД}}}.$$

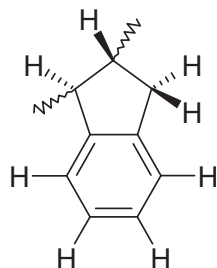
Полученные данные сводили в табл. 1.

На рис. 2 представлен ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр сополимера индена с дициклопентадиеном.

Расчет состава сополимера индена с дициклопентадиеном по данным ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии производили следующим образом. Повторяющиеся звенья полимеров стирола и дициклопентадиена содержат в своем составе протоны, связанные с алифатическими, олефиновыми и ароматическими атомами углерода, причем содержание их в том и другом повторяющемся звене различно:



Повторяющееся звено полидициклопентадиена содержит 0 ароматических, 2 олефиновых и 10 алифатических протонов, или в долях – 0, 0,167 и 0,833 соответственно.



Повторяющееся звено полииндена содержит 4 алифатических, 0 олефиновых и 4 ароматических протона, или в долях – 0,5; 0 и 0,5 соответственно.

Соответственно, если в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре сополимера индена с дициклопентадиеном рассчитать интегральные интенсивности ароматических, олефиновых и алифатических протонов, можно определить соотношение звеньев индена и дициклопентадиена, т. е. рассчитать состав сополимера.

Расчет проводили по формуле:

$$m_{\text{ин}} = 1 - \frac{1}{Y_{\text{ДЦПД}}} \cdot \sum Y,$$

где  $m_{\text{ин}}$  – содержание звеньев индена в сополимере;  $\sum Y$  – суммарная доля олефиновых протонов в

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре сополимера стирола с дициклопентадиеном;  $Y_{\text{ДЦПД}}$  – содержание олефиновых протонов в повторяющемся звене полидициклопентадиена.

Полученные значения содержания индена в сополимере заносили в табл. 1.

В результате все три метода дали одинаковую кривую состава сополимера (рис. 3).

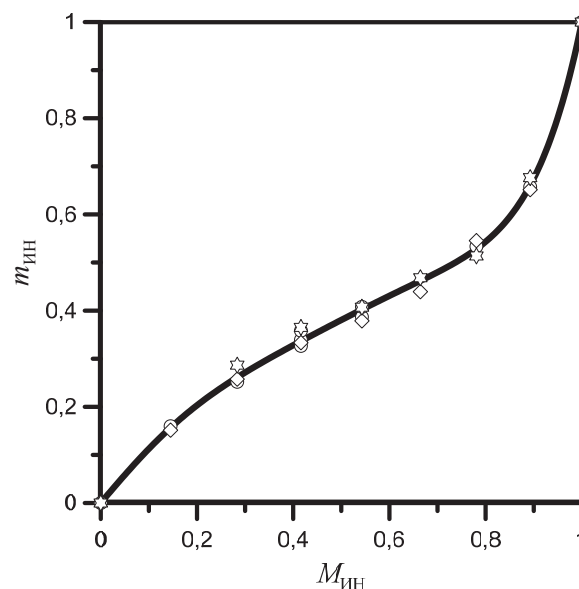


Рис. 3. Кривая состава сополимера индена ( $M_{\text{ин}}$ ) с ДЦПД: ☆ – по данным ИК-спектроскопии; ○ – по данным ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии; ◇ – по нормированным значениям наблюдаемых констант скорости сополимеризации

По кривой состава сополимера были рассчитаны константы сополимеризации [8], значения которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Расчетные значения констант сополимеризации индена ( $r_1$ ) и ДЦПД ( $r_2$ )

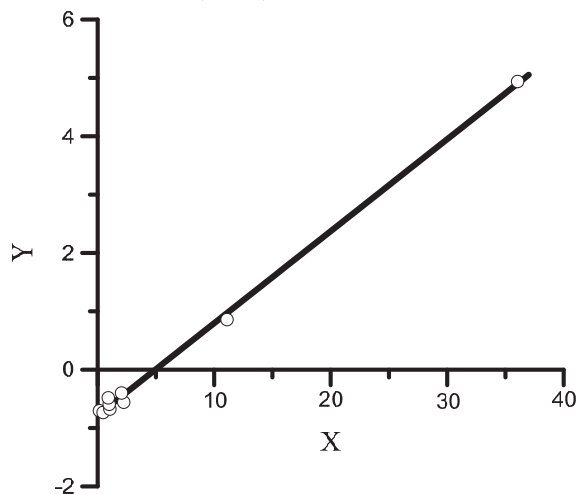
| Метод определения         | Индена ( $r_1$ ) | ДЦПД ( $r_2$ )  | Коэффициент корреляции |
|---------------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| Файнемана–Росса правый    | $0,13 \pm 0,01$  | $0,84 \pm 0,09$ | 0,994                  |
| Файнемана–Росса левый     | $0,09 \pm 0,06$  | $0,77 \pm 0,02$ | 0,998                  |
| Келена–Тюдеша             | $0,12 \pm 0,02$  | $0,80 \pm 0,06$ | 0,979                  |
| Езрилева–Брохиной–Роскина | $0,12 \pm 0,02$  | $0,79 \pm 0,04$ | 0,998                  |

В данном случае значения обеих констант меньше 1, что может свидетельствовать о том, что наряду со статистическим сополимером ( $r_1 < 1$  и  $r_2 \approx 1$ ) в этом случае образуется, вероятно, чередующийся сополимер ( $r_1 \cdot r_2 < 1$ ). Все же в процессе сополимеризации более активным мономером является, по видимому, ДЦПД ( $r_1 < r_2$ ).

Дополнительным доказательством неосложненного характера изучаемой сополимеризации индена с ДЦПД может служить зависимость

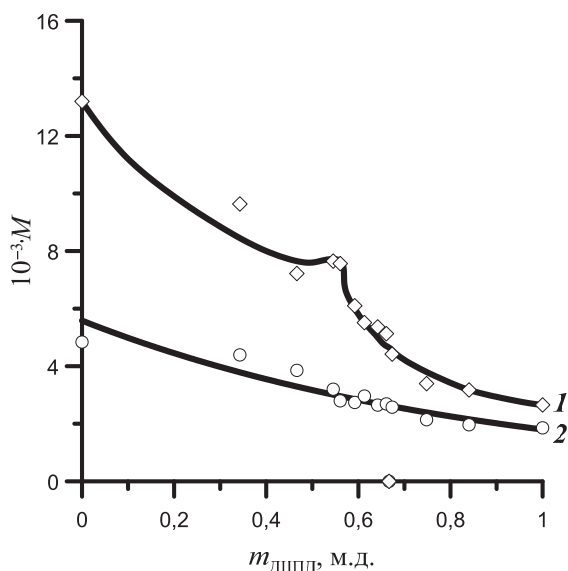
$$Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left( g - \frac{1-f}{f} \right) \text{ от } X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2} \quad [9], \text{ пред-}$$

ставленная на рис. 4 (где  $g$  – отношение молекулярных масс мономеров, а  $f$  и  $F$  – составы сополимеров и мономеров в исходной смеси соответственно). Из рис. 4 видно, что хорошо соблюдается линейная зависимость указанных величин с высокими коэффициентами корреляции, также близкими к единице (0,997).



**Рис. 4.** Зависимость  $Y = \frac{F}{1-F} \cdot \left( g - \frac{1-f}{f} \right)$  от  $X = \frac{F^2 \cdot (1-f)}{f \cdot (1-F)^2}$  для сополимеризации индена и ДЦПД

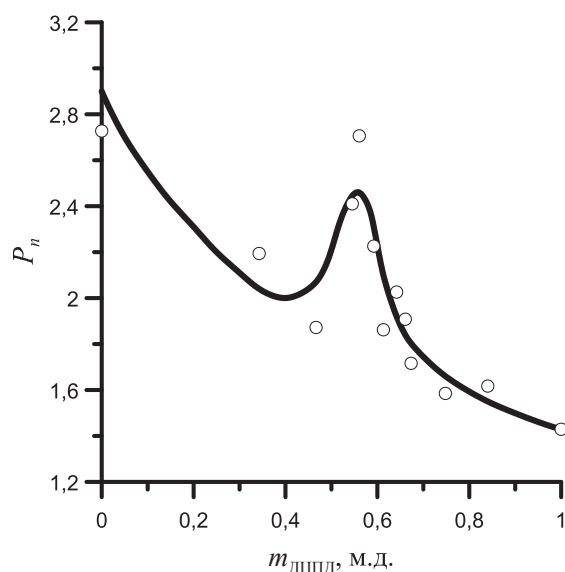
Молекулярные массы сополимеров, содержащих избыток звеньев индена, относительно высоки, однако монотонно уменьшаются по мере увеличения содержания ДЦПД в сополимере (рис. 5). Незначительное отклонение от монотонного характера изменения молекулярных масс наблюдалось в области, близкой к азеотропному составу сополимера.



**Рис. 5.** Зависимость молекулярной массы от содержания ДЦПД в его сополимере с инденом: 1 –  $M_{w1}$ ; 2 –  $M_n$

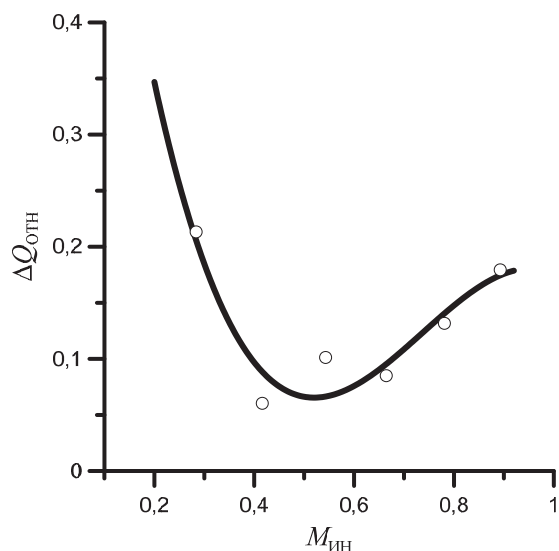
У всех полученных сополимеров наблюдалось унимодальное ММР, которое монотонно сужалось

с ростом содержания ДЦПД в сополимере (рис. 6). В области, близкой к азеотропному составу, наблюдалось пиковое уширение ММР.



**Рис. 6.** Зависимость ширины ММР от содержания ДЦПД в сополимере

Расчет тепловыделения в системе при сополимеризации ДЦПД с инденом показал, что в точке образования сополимера, близкого к азеотропному составу, тепловыделение достигает минимума (рис. 7) – по-видимому, это связано с тем, что тепловыделение при образовании чередующихся звеньев меньше, чем при статистических.



**Рис. 7.** Тепловыделение в системе при сополимеризации индена ( $M_1$ ) с ДЦПД

При статистической сополимеризации возможно образование последовательных блоков дициклопентадиена и индена, что и ведет к росту тепловыделения в областях состава исходной смеси мономеров, удаленных от точки азеотропа.

### Выводы

Методом термометрии исследована сополимеризация дициклопентадиена с инденом в растворе толуола под действием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl-TiCl_4$ . По полученным наблюдаемым константам брутто-скорости реакции сополимеризации был определен состав сополимера, который также контролировался методом ЯМР-спектроскопии. Установлено, что дициклопентадиен является более активным мономером в изучаемой сополимеризации ( $r_{CT}=0,12$ ,  $r_{ДЦПД}=0,80$ ).

Исследовано молекулярно-массовое распределение полученных сополимеров. Показано, что

структура сополимеров дициклопентадиена с инденом определяется более активным мономером – дициклопентадиеном. Согласно полученным данным наличие диенового мономера (ДЦПД) в исходной смеси мономеров приводит к получению сополимеров, обогащенных чередующимися структурами. В области образования сополимера азеотропного состава наблюдаются экстремумы на кривых зависимости тепловыделения и молекулярных масс от содержания в сополимере ДЦПД.

*Авторы выражают благодарность коллегам из НАЦ ТПУ за помощь в проведении исследований образцов сополимеров.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтесмолистых смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 192–197
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Сополимеризация дициклопентадиена с инденом под действием тетраоксида титана // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 151–155.
4. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетраоксида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
6. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 144 с.
7. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Иананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе  $TiCl_4$  // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.
8. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Определение относительных констант совместной полимеризации винильных мономеров. – Томск: Изд-во ТПУ, 1995. – 100 с.
9. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. – Л.: Химия, 1988. – 248 с.

*Поступила 21.01.2013 г.*

УДК 541.183:544.653.2

## ТЕКСТУРА КАРБОНАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ МЕДЬ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет  
E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Изучена текстура карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока плотностью 0,5...2,5 А/см<sup>2</sup>. Установлено, что, несмотря на зависимость характеристик пористой структуры от плотности тока, карбонатные прекурсоры, полученные при указанных значениях плотности тока, обладают преимущественно мезопористой структурой. Температурные интервалы процессов разложения основных карбонатов коррелируют с литературными данными.

### Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, Cu-Al/LDH, фазовый состав, текстура.

### Key words:

Electrolysis, alternating current, Cu-Al/LDH, phase composition, texture.

### Введение

Медьсодержащие оксидные системы, в частности на основе оксида алюминия, являются высокоэффективными катализаторами ряда процессов с участием водорода, таких как низкотемпературный синтез метанола, паровая конверсия оксида углерода (II), окислительный риформинг метанола, восстановление оксидов азота, серы, полное окисление летучих органических соединений [1–3].

Появляются работы, свидетельствующие о значительной эффективности данной системы в качестве катализатора процессов, протекающих в жидкой фазе. Медь-алюминиевая оксидная система — эффективный катализатор очистки воды от аммиака, ароматических соединений [4–6].

В настоящее время наибольший интерес закономерно вызывают те способы синтеза оксидов и оксидных систем, при реализации которых процессы протекают в неравновесных условиях [7, 8]. Одним из них является электролиз под действием переменного тока [9].

Понятие «текстура материала» включает в себя описание частиц и системы связанных с ними пор, характеризующихся следующими параметрами: форма частиц, размер, распределение частиц по размерам; удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам, средний диаметр пор [10].

Знание характера пористой структуры адсорбентов и катализаторов позволяет судить о доступности пор для молекул реагентов и продуктов реакций. Кроме того, кинетика процессов адсорбции и катализа в немалой степени зависит от пористости [11]. Для определения удельной поверхности материалов разработаны различные методы. В настоящее время наибольшее распространение получил метод БЭТ (метод Брунауэра—Эммета—Теллера) [12].

### Экспериментальная часть

Синтез медь-алюминиевой оксидной системы осуществлялся по методике, приведенной ранее при описании кинетических закономерностей неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия [13].

Фазовый состав образцов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, при следующих условиях:  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение,  $I=25$  мкА,  $U=35$  кВ, скорость съемки  $4^\circ/\text{мин}$ , область сканирования углов ( $2\theta$ )  $10\text{--}70^\circ$ .

Характеристики пористой структуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы (удельная поверхность —  $S_{\text{уд}}$ , суммарный объем пор —  $V_{\text{с}}$ , диаметр пор —  $d_{\text{пор}}$ , распределение пор по размерам) определяли с помощью прибора NOVA Station A. Удельная поверхность в соответствии с методом БЭТ определялась по изотерме тепловой десорбции азота. Перед измерениями навеска образца (0,8...1,2 г) тренировалась в среде газообразного азота в течение 17 часов при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Исследование процессов, протекающих при нагревании карбонатных прекурсоров, проводили с помощью ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600 (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета). Масса анализируемой навески составляла 15...20 мг. Нагрев со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  проводился в атмосфере воздуха от комнатной температуры до  $1000^\circ\text{C}$ .

### Результаты и обсуждение

В работе представлены результаты исследования продуктов, полученных карбонатным способом [14] в следующих условиях: концентрация раствора электролита (NaCl) — 3 мас. %, температура проведения процесса —  $90^\circ\text{C}$ , плотность тока — 0,5...2,5 А/см<sup>2</sup>.



Исследование влияния плотности тока на характеристики продукта электролиза обусловлено наиболее интенсивным воздействием данного параметра синтеза на электрохимические процессы.

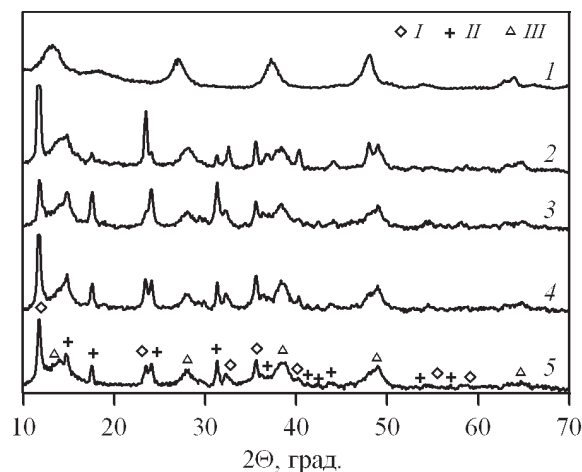
Данные о составе и характеристиках пористой структуры образцов представлены в таблице, а фазовый состав иллюстрируется рентгенограммами, приведенными на рис. 1.

**Таблица.** Характеристики пористой структуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы

| № обр. | $i$ , А/см <sup>2</sup> | $\alpha^*$ | Характеристики продукта      |                               |
|--------|-------------------------|------------|------------------------------|-------------------------------|
|        |                         |            | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{уд}$ , см <sup>3</sup> /г |
| 1      | 0,5                     | 0,05       | 174,1                        | 0,404                         |
| 2      | 1,0                     | 0,22       | 214,2                        | 0,397                         |
| 3      | 1,5                     | 0,37       | 133,4                        | 0,266                         |
| 4      | 2,0                     | 0,39       | 157,6                        | 0,302                         |
| 5      | 2,5                     | 0,37       | 202,9                        | 0,427                         |

\* Мольное соотношение меди и алюминия

Независимо от плотности тока продуктом электрохимического окисления алюминия является слабоокристаллизованный бемит, нечеткие рефлексы которого простираются на несколько удвоенных углов отражения  $2\theta$ . В то же время рефлексы бемита, полученного при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> (рис. 1, 1), смещены в сторону меньших значений удвоенного угла отражения  $2\theta$  (больших значений межплоскостного расстояния). Полагаем, это обусловлено большим содержанием воды в составе бемита за счет внедрения молекул воды между слоями его структуры [15].



**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °C и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0 и 5) 2,5 А/см<sup>2</sup> (I – Cu–Al/LDH, II – Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, III – Al(OH)<sub>3</sub>)

Оксид меди (I), образующийся при электролизе, во время старения под раствором взаимодействует с растворенным диоксидом углерода воздуха. В результате формируется основной карбонат медь-алюминия (Cu–Al/LDH, LDH – layered double hydroxide, слоистый двойной гидроксид) и ос-

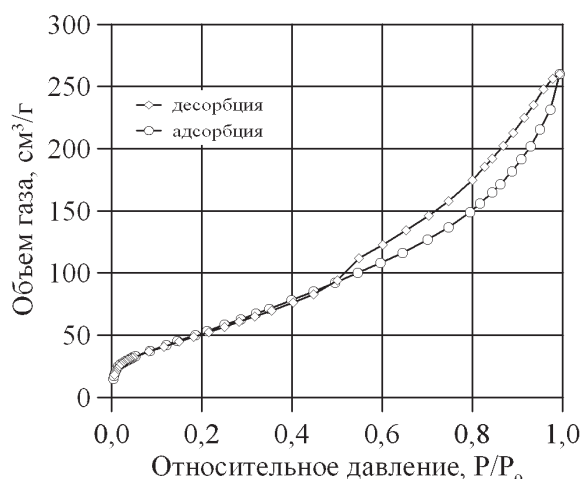
новной карбонат меди – Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [14]. Очень низкое содержание оксида меди в составе образца, полученного при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup>, не превышающее предел чувствительности рентгенофазового анализа, является причиной отсутствия рефлексов соединений меди на рентгенограмме образца 1. На рентгенограммах образцов, синтезированных при больших значениях плотности тока, четко прописываются рефлексы обеих указанных медьсодержащих фаз. При плотности тока более 1,5 А/см<sup>2</sup> помимо Cu–Al/LDH и основного карбоната меди в состав образца входит оксид меди (II). Поскольку рефлексы оксида меди (II) перекрываются рефлексами Cu–Al/LDH, о наличии указанного оксида в составе образцов можно судить только по изменению окраски образцов до серой и черной по мере роста плотности тока. Согласно данным, приведенным в таблице, соотношение оксидов в составе образцов, полученных при плотности тока более 1,5 А/см<sup>2</sup>, отличается не более чем на 1 %. Изменение окраски от серой до черной с ростом плотности тока в ряду образцов 3–4–5 близкого состава свидетельствует о том, что рост плотности тока не только обуславливает увеличение скорости протекания процесса окисления, но и влияет на состав продукта синтеза. Формируется более активный, менее обводненный оксид меди (I), для которого характерна повышенная реакционная способность, в частности в реакции окисления до оксида меди (II). Поскольку процессы карбонизации и окисления пространственно разделены – рыхлый слой основных карбонатов образуется в верхней части, а оксид меди (II) в нижней части осадка, – процесс окисления протекает параллельно с процессом карбонизации.

Соотношение основных карбонатов в составе образцов зависит от плотности тока. С ростом плотности от 1,0 до 1,5 А/см<sup>2</sup> содержание соединений меди в образце значительно увеличивается. Это способствует формированию более стабильной фазы основного карбоната меди. При плотности тока 2,0...2,5 А/см<sup>2</sup> более неравновесные условия протекания процесса являются причиной формирования продукта, обладающего повышенной активностью, благодаря которой более интенсивно протекает реакция образования Cu–Al/LDH. В то же время происходит формирование оксида меди (II) при окислении наиболее активных частиц оксида меди (I), которые в отсутствие процесса окисления участвуют в формировании основного карбоната медь-алюминия.

При рассмотрении влияния плотности тока на удельную поверхность многокомпонентной системы нельзя не учитывать, что данная характеристика существенно зависит от состава системы. В результате неоднозначная зависимость удельной поверхности от плотности тока является следствием взаимно противоположного влияния состава системы и плотности тока.

Большая удельная поверхность, свойственная бемиту, нивелируется оксидом или другими соеди-

нениями меди, для которых не характерны высокие значения  $S_{уд}$ . Содержание оксида меди в составе системы, при котором достигается максимальное значение  $S_{уд}$ , зависит от способа синтеза [16]. По-видимому, содержание оксида меди в составе системы, полученной при плотности тока 1,5 А/см<sup>2</sup> и более, превышает значение, которому соответствует максимальная удельная поверхность. В ряду образцов 3–4–5, имеющих примерно одинаковый состав, реализуются более неравновесные условия проведения процесса, обеспечивающие получение более дисперсного материала с большей удельной поверхностью.



**Рис. 2.** Изотерма адсорбции-десорбции азота для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>

Характеристики пористой структуры рассчитывались по изотермам десорбции азота. Изотермы всех исследованных образцов подобны и, как видно из изотермы образца 2, представленной на рис. 2, по форме относятся к IV типу. Гистерезис, возникающий вследствие капиллярной конденсации и обусловленный различиями в конденсации адсорбтива и его испарении, свидетельствует о мезопористой структуре материала и может иметь различный вид в зависимости от формы пор. Полученные нами образцы имеют гистерезис типа В, характерный для щелевидных пор [17].

Международная классификация пор, принятая ИЮПАК, основана на соответствии каждого интервала размеров пор характерным адсорбционными свойствам, находящим отражение на изотермах адсорбции. Согласно этой классификации, различают микро-, мезо- и макропоры, поперечные размеры которых составляют <2, 2...50, >50 нм, соответственно [17]. Капиллярная конденсация адсорбтива, характерная для наших образцов, возникает в мезопорах.

Если по виду изотермы можно судить только о характере пористой структуры, то гистограммы распределения пор по размерам дают возможность оценить соотношение пор в пределах значений, принятых для данного вида пор.

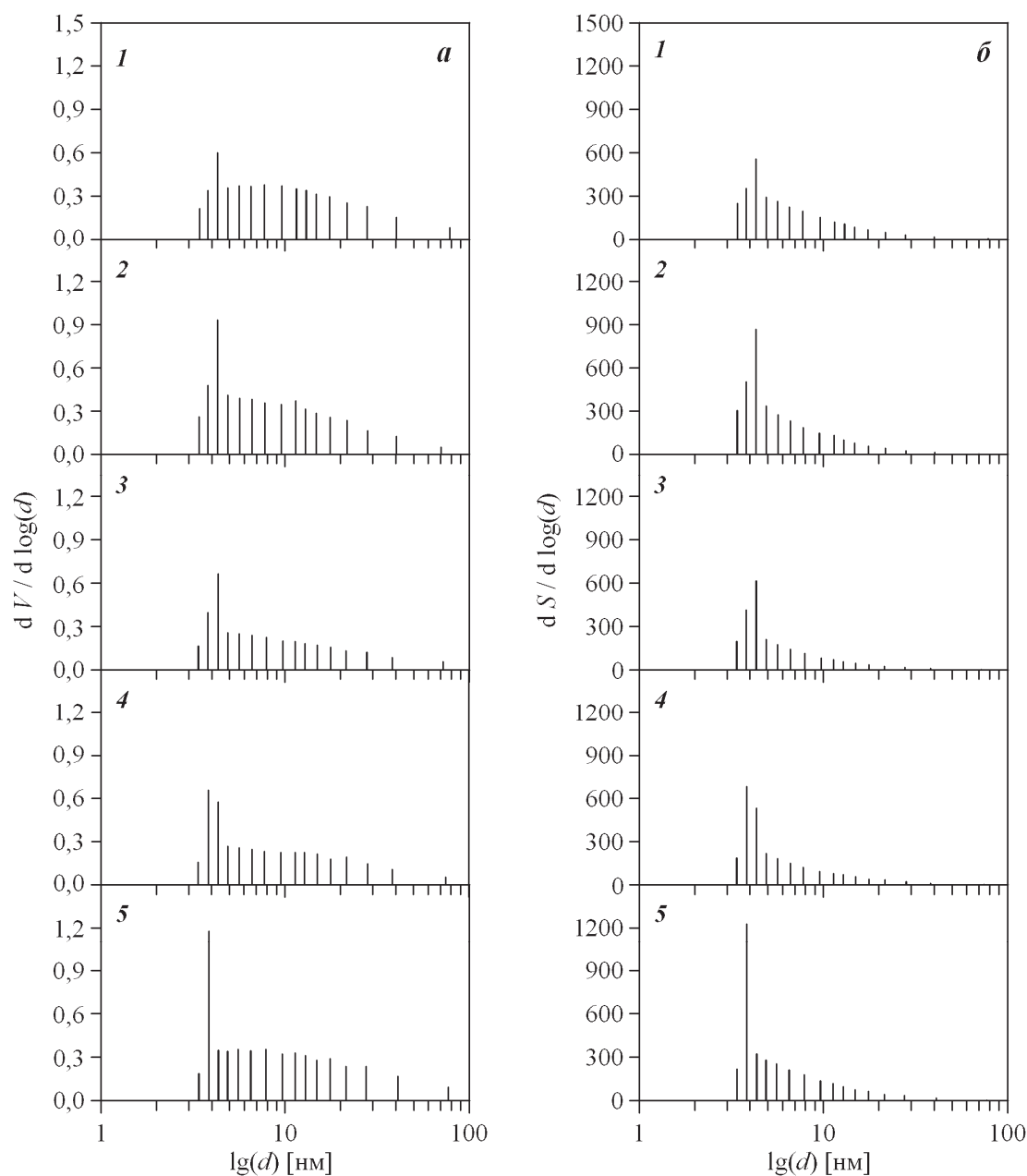
Из гистограмм распределения пор по размерам (рис. 3) видно, что большинство пор в образцах являются мезопорами, доля макропор невелика. В структуре всех образцов наибольший объем имеют поры с условным диаметром ~4 нм, при этом с ростом плотности тока доля этих пор возрастает. Объем более крупных пор во всем мезодиапазоне слабо зависит от их размера и плотности тока.

Для заполнения мелких пор требуется меньшее количество газа; таким образом, при равном объеме пор протяженность мелких пор в пределах мезодиапазона больше, чем протяженность более крупных. Следовательно, в этом случае более мелкие поры вносят больший вклад в удельную поверхность. Это подтверждается распределением удельной поверхности по размерам. При равном объеме пор с размерами более 4 нм с ростом условного диаметра пор удельная поверхность данного вида пор снижается.

Пористая структура материала, в которой преобладают мезопоры над микро- и макропорами, предпочтительна, поскольку такой структуре соответствует оптимальное соотношение удельной поверхности и ее деградации при термообработке. Известно [18], что чем больше размер пор исходного образца, тем меньше относительное сокращение его поверхности при нагреве. При термообработке для микропор характерно резкое уменьшение «высокой» удельной поверхности, а для макропор — незначительная потеря «низкой» удельной поверхности. Таким образом, мезопоры, имеющие «среднее» значение удельной поверхности, настолько малы, что имеют достаточно высокую исходную удельную поверхность, и настолько велики, чтобы не происходило их резкое спекание.

Для получения оксидной системы необходимо проведение термообработки образцов, при которой происходит разложение основных карбонатов. Оценка температур протекания процессов проводилась с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с термогравиметрическим анализом. Результаты представлены на рис. 4.

При температурах до 100 °С удаляется физически связанная вода. Под воздействием более высоких температур происходит дегидратация бемита до оксида алюминия и разложение основных карбонатов до оксида меди (II) и оксида алюминия. Если для разложения основного карбоната медь-алюминия требуется температура 110...150 °С, то разложение основного карбоната меди начинается только при температуре более 200 °С. Двухступенчатому процессу разложения основного карбоната меди соответствуют два эндозффекта и соответствующие им пики потери массы с максимумами при 240 (дегидратация) и 320 °С (диссоциация). Указанные температурные интервалы согласуются с литературными данными [19]. Разложение бемита происходит в широком интервале температур:



**Рис. 3.** Гистограммы распределения пор (а) и удельной поверхности (б) по размерам для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0; 5) 2,5 А/см²

350...500 °С. Интенсивности эндоэффектов и пиков потери массы коррелируют с относительным содержанием фаз в образце согласно результатам рентгенофазового анализа.

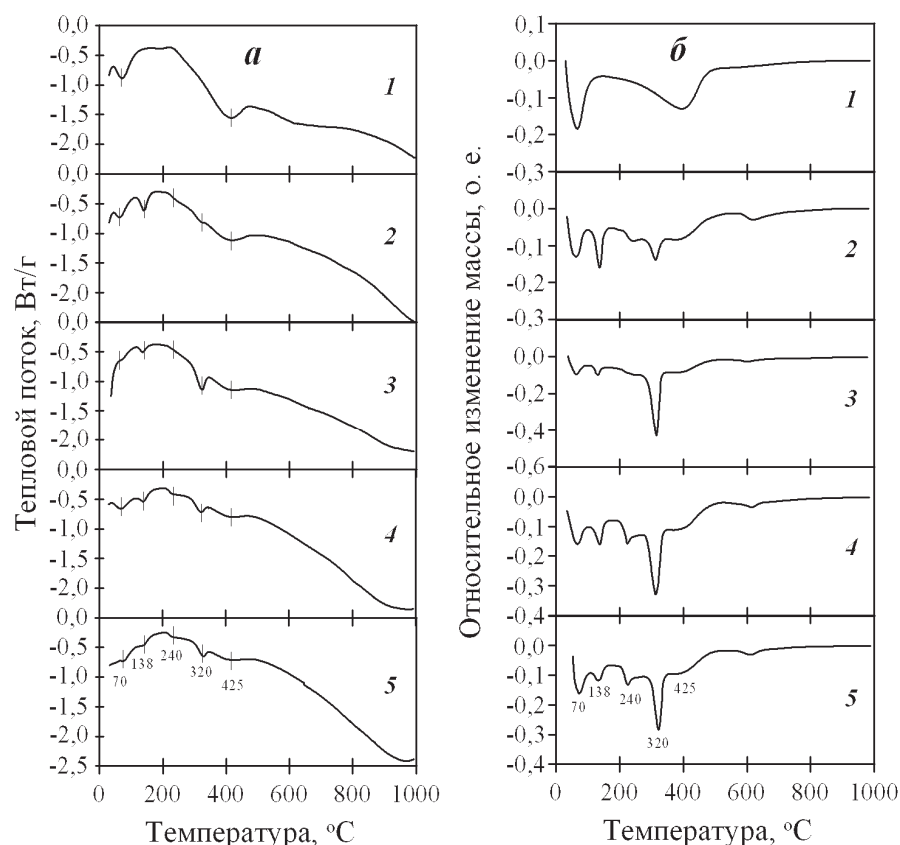
#### Выводы

1. Исследование текстуры карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов электролиза металлических меди и алюминия под действием переменного тока, показало влияние плотности тока на характеристики пористой структуры.

2. Установлено, что независимо от плотности тока карбонатный прекурсор обладает преимущественно мезопористой структурой. При этом с ростом плотности тока увеличивается доля пор с размерами ~ 4 нм.

3. Показана корреляция температурных интервалов процессов разложения основных карбонатов с литературными данными.

*Работа по исследованию карбонатных прекурсоров с помощью ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора SDT Q600 выполнена в Научно-аналитическом центре ТПУ при поддержке гранта ФЦП ГК № 16.552.11.7063.*



**Рис. 4.** Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрического анализа (б) для продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % при 90 °С и плотности тока: 1) 0,5; 2) 1,0; 3) 1,5; 4) 2,0; 5) 2,5 А/см<sup>2</sup>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, 4-Volume Set. – Wiley, N.Y., 2003. – V. 3. – P. 2. – P. 190–201.
- Kovanda F., Jiratoва K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds // Applied Clay Science. – 2011. – V. 53. – Iss. 2. – P. 305–316.
- Segal S.R., Anderson K.B., Carrado K.A., Marshall Ch.L. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – Iss. 1–2. – P. 215–226.
- Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haure P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water // Latin American Applied Research. – 2004. – V. 34. – № 3. – P. 133–140.
- Changa W., Shena Y., Xiea A., Tong W. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Nano-Cu<sub>2</sub>O Catalysts for the Oxidative Treatment of Industrial Wastewater // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – V. 83. – № 13. – P. 2308–2312.
- Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neață M., Udrea I. Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 96. – № 3. – P. 548–556.
- Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107–137.
- Сычев А.Е., Мерзжанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – № 2. – С. 157–170.
- Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.
- Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / пер. с англ.; под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
- Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1971. – 288 с.
- Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
- Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.
- Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.
- Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
- Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М.: Химия, 1991. – 176 с.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
- Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 336 с.
- Britto S., P. Kamath V. Thermal, solution and reductive decomposition of Cu–Al layered double hydroxides into oxide products // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – Iss. 5. – P. 1193–1199.

Поступила 19.12.2012 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $\text{TiCl}_4$

А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.И. Мельник, В.Д. Огородников\*

Томский политехнический университет  
\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск  
E-mail: alexdes@tpu.ru

Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием  $\text{TiCl}_4$  и каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  в растворе толуола. Установлено, что тепловыделение в процессе полимеризации дициклопентадиена под действием  $\text{TiCl}_4$  определяется тепловыми эффектами полимеризации и сольватации катализатора. На протекание реакции под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  значительное влияние оказывает способ дозирования мономера в реактор. Показано, что эффективное значение наблюдаемой константы скорости полимеризации дициклопентадиена, а также тепловыделение в системе экстремально зависят от состава каталитического комплекса. Найдено, что образующиеся микроstructures в цепи полимера обусловлены присоединением новой молекулы мономера по одной из двойных связей. Доля микроstructures, образующихся по реакции метатезиса, зависит как от способа дозирования мономера в реактор, так и от соотношения компонентов каталитической системы.

### Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, дициклопентадиен, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, микроstructures.

### Key words:

Catalytic oligomerization, dicyclopentadiene, titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, thermometric method, rate constants, thermal effects, microstructures.

### Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и «сополимерные» смолы [1].

Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности. Экономически целесообразно использовать для синтеза таких смол сырье, содержащее не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса полимеризации жидких продуктов пиролиза является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации и сополимеризации мономеров, составляю-

щих основу пироконденсата. В настоящей работе исследовали полимеризацию одного из важнейших компонентов жидких продуктов пиролиза — дициклопентадиена (ДЦПД), содержание которого в жидких продуктах пиролиза составляет до 50 %. В качестве катализатора использовали  $\text{TiCl}_4$ .

Поскольку ДЦПД в своем составе имеет напряженный цикл, а также две непредельные связи — норборненую (НБ) и циклопентеновую (ЦП), — то механизм его полимеризации может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла [3, 4]. Преимущественное протекание реакции образования полидициклопентадиена (ПДЦПД) по одному или другому механизму определяется применяемой каталитической системой [5–7].

В качестве основного метода синтеза олигомеров нами был выбран метод ионной полимеризации с использованием гомогенных каталитических систем  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  и индивидуального  $\text{TiCl}_4$  [8, 9].

### Экспериментальная часть

ДЦПД фирмы ACROS Organics с содержанием основного вещества 95 % очищали от стабилизатора перегонкой при том же давлении. Свежеперегнаный ДЦПД содержал до 12 % циклопентадиена.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [10].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Диэтилалюминийхлорид использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,232 г/см<sup>3</sup>. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы проводили в боксе с инертной атмосферой.



Для изучения олигомеризации ДЦПД применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [11–13]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку (ЛТ-300 производства ООО «ТЕРМЭКС»).

Олигомеризацию дициклопентадиена проводили в растворе толуола при исходных концентрациях каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  (1:1), равных  $(2,5...10,0) \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Концентрацию мономера варьировали в пределах 0,293...1,17 моль·л<sup>-1</sup>.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометров Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 и СИМЕКС ФТ-801 в области 400...4000 см<sup>-1</sup>. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье-спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт — ГМДС. Термогравиметрический анализ полученных олигомеров проводили на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600. Дифференциальную сканирующую калориметрию полимеров проводили на приборе NETZSCH DSC 200 F3 Maia. Молекулярно-массовое распределение полученных олигомеров проводили на гел-хроматографе Agilent 1260 Infinity.

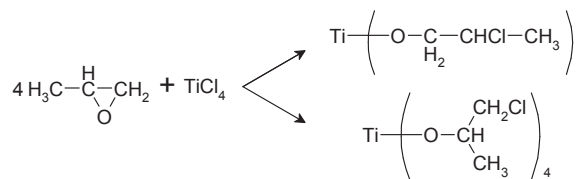
#### Результаты и их обсуждение

Полимеризацию мономеров проводили четырьмя способами:

- последовательным добавлением в раствор мономера в толуоле сначала диэтилалюминийхлорида, а затем, после стабилизации температурного режима в адиабатическом реакторе, тетрахлорида титана (обычный способ дозирования);
- одновременным добавлением мономера в раствор каталитической системы в толуоле в адиабатическом реакторе (инверсный способ дозирования);
- постоянным дозированием мономера в раствор каталитической системы в толуоле как в адиабатическом, так и в изотермическом реакторах (свободное истечение мономера);
- дозированием мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени в адиабатическом реакторе (порционное дозирование мономера).

Перед добавлением компонентов каталитической системы реакционная масса выдерживалась в реакторе до момента стабилизации температурного режима (для уравнивания тепловых потоков потерь в окружающую среду и работающей мешалки).

Для ограничения роста цепи применяли дезактиватор компонентов каталитической системы — окись пропилена (ОП), при раскрытии эпокисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации  $\text{TiCl}_4$  с образованием алкоксидов титана, не активных в катионной полимеризации:



Основным положением при определении константы скорости процесса являлось утверждение, что в процессе полимеризации в адиабатических условиях изменение температуры реакционной смеси прямо пропорционально изменению концентрации дициклопентадиена.

Для перехода от шкалы «температура–время» к шкале «конверсия–время» использовали формулу вида

$$x = 1 - \frac{T_i - T_0}{T_{\max} - T_0} \cong \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где  $x$  — степень превращения мономеров, содержащихся во фракции  $C_0$ , в продукт сополимеризации;  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации фракции  $C_0$ , моль/л;  $T_0$ ,  $T_{\max}$ ,  $T_i$  — начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, °С.

Полагая, что стадия роста цепи протекает как реакция первого порядка ввиду большого избытка мономера, для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции псевдопервого порядка, строя график экспериментальной кривой в полулогарифмических координатах.

Кинетическая кривая фиксировалась после начала добавления компонентов в реактор вплоть до окончания реакции дезактивации. На рис. 1 приведена типичная термометрическая кривая, соответствующая первому способу дозирования компонентов в реактор.

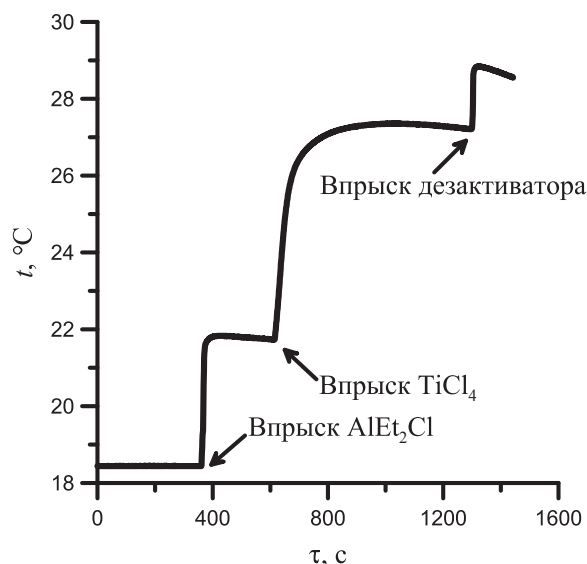


Рис. 1. Типичная термометрическая кривая полимеризации при последовательном добавлении в раствор мономера в толуоле сначала  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , а затем, после стабилизации температурного режима,  $\text{TiCl}_4$  (обычный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер — дициклопентадиен 1,16 моль/л; катализатор — система  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л



Значения наблюдаемой константы скорости реакции псевдопервого порядка рассчитывали, строя график экспериментальной термометрической кривой в полулогарифмических координатах. Полученные результаты для полимеризации ДЦПД по первому способу приведены на рис. 2.

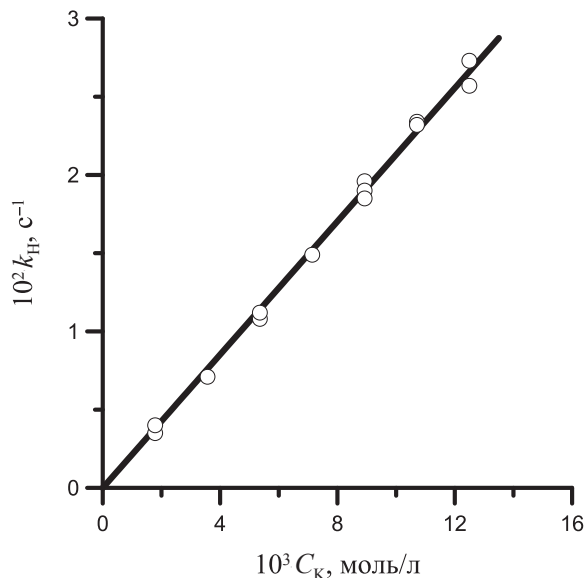
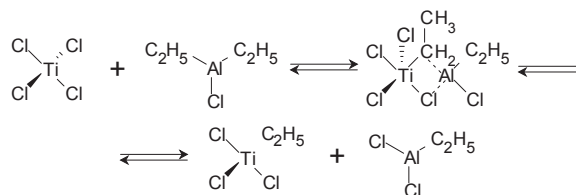


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации ДЦПД от начальной концентрации каталитического комплекса

В этом случае, как и в присутствии лишь одного  $\text{TiCl}_4$ , протекает процесс катионной полимеризации. Об этом свидетельствует близкое значение  $k_p$ , которое оказалось равно  $2,14 \pm 0,03 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Коэффициент корреляции для данной зависимости равен 0,99. Несколько более низкое значение  $k_p$  по сравнению с полимеризацией ДЦПД в присутствии лишь одного  $\text{TiCl}_4$  [12] можно объяснить присутствием в контактной паре менее жесткого комплексного противоиона на основе  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ .

При использовании каталитических систем типа Циглера–Натта нельзя исключать возникновения катионов типа  $\text{R}_3\text{Ti}^+$  в качестве активных центров олигомеризации. Так, в работе [14] на основе изучения электропроводности каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  показано, что примерно через 2...3 мин электропроводность системы достигает максимума, а затем падает до конечного значения. Такое поведение системы в растворителе говорит о том, что в начальный момент времени в растворе происходит образование ионов, например  $\text{Cl}_2\text{EtTi}^+$ , которые затем исчезают. Как правило, падение электропроводности растворов каталитической системы совпадает по времени с образованием твердой фазы в виде соединений  $\text{Ti}^{3+}$ .

Полученные экстремальные зависимости можно интерпретировать следующим образом. При избытке  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  по отношению к  $\text{TiCl}_4$  происходит обменная реакция, приводящая к образованию металлоорганических производных титана:



При замещении атома Cl в молекуле тетрахлорида титана на этильную группу происходит уменьшение активности каталитической системы и, как следствие, снижается скорость полимеризации ДЦПД. Чем больший избыток  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  используется, тем менее активной становится каталитическая система. Экспериментально найдено [13], что оптимальным соотношением  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  является 1:1. Типичная термометрическая кривая олигомеризации дициклопентадиена при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы (второй способ) представлена на рис. 3

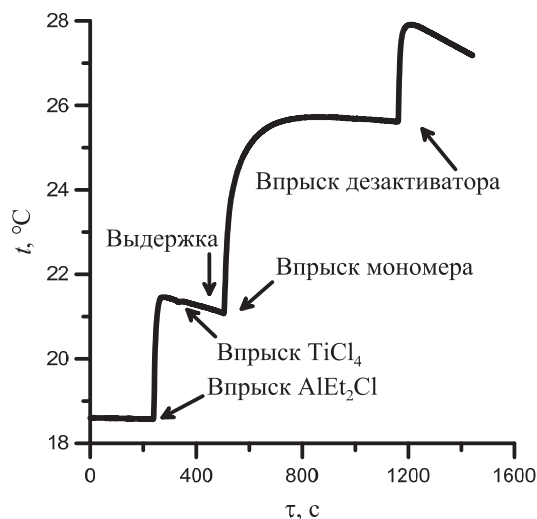


Рис. 3. Типичная термометрическая кривая полимеризации при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы в толуоле (инверсный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер – дициклопентадиен 1,16 моль/л; катализатор – комплекс  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л

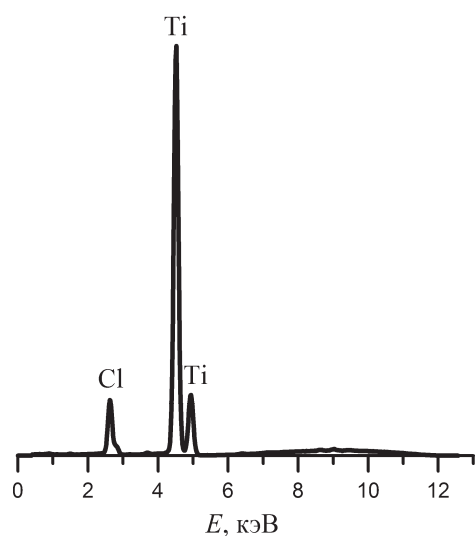
Аналогичные данные получены при использовании каталитической системы  $\text{TiCl}_4$  – оксид пропилена. В этом случае наблюдается резкое снижение активности каталитической системы в зависимости от степени замещения атомов Cl на оксипропильные группы [15]. При более чем четырехкратном избытке оксида пропилена по отношению к  $\text{TiCl}_4$  происходила полная дезактивация каталитической системы. Наиболее близкие результаты получены при отношении  $\text{TiCl}_4$ –оксид пропилена, равном 1:1 мол. (т. е. при замене одного атома Cl на оксипропильную группу). Типичная термометрическая кривая полимеризации дициклопентадиена на этой каталитической системе приведена на рис. 3.

В этом случае, при прочих равных условиях (концентрации ДЦПД 1,16 моль/л и каталитиче-

ской системы  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л), значения наблюдаемой константы скорости полимеризации оказались равными  $19,0 \cdot 10^{-3}$  для каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  и  $18,7 \cdot 10^{-3}$  для каталитической системы  $\text{TiCl}_4$  – оксид пропилен. Это может свидетельствовать о сходных закономерностях образования активной частицы и протекания процесса олигомеризации ДЦПД. В данном случае, очевидно, протекает катионная полимеризация, причем происходит, по-видимому, прямое присоединение титансодержащего фрагмента по двойной связи мономера. В пользу такого механизма свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полученных олигомеров (рис. 4).

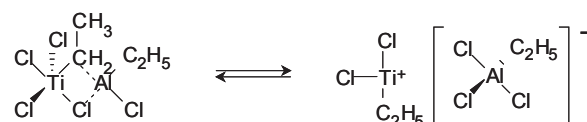


**Рис. 4.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при одновременном добавлении мономера в раствор каталитической системы в толуоле (инверсный способ дозирования). Адиабатический реактор, мономер – дициклопентадиен  $1,16$  моль/л; катализатор – система  $\text{TiCl}_4$  + ОП с концентрацией  $8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л



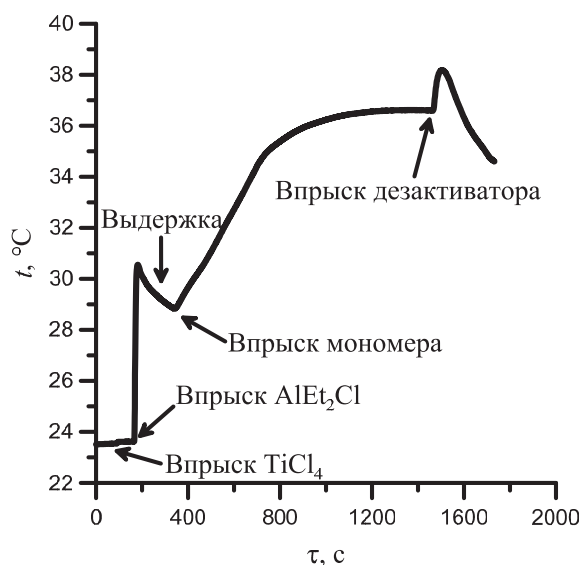
**Рис. 5.** Рентгенофлуоресцентные спектры образца полидициклопентадиена, полученного под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$  в растворе в толуоле

Как видно из результатов рентгенофлуоресцентного анализа, в образцах полученных олигомеров есть включения как Ti, так и Cl, однако содержание последнего снижено по сравнению с таковым в рентгенограммах образцов, полученных в присутствии  $\text{TiCl}_4$  [12], что может свидетельствовать в пользу механизма обмена лигандами между алюминий- и титансодержащими компонентами каталитической системы. Фрагментов Al в олигомерах не обнаружено, и это означает, что алюминий входит в состав комплексного противоиона, стабилизирующего растущую частицу:



что не противоречит известным литературным данным [16]. Образующаяся при этом активная частица атакует двойную связь мономера, инициируя процесс олигомеризации.

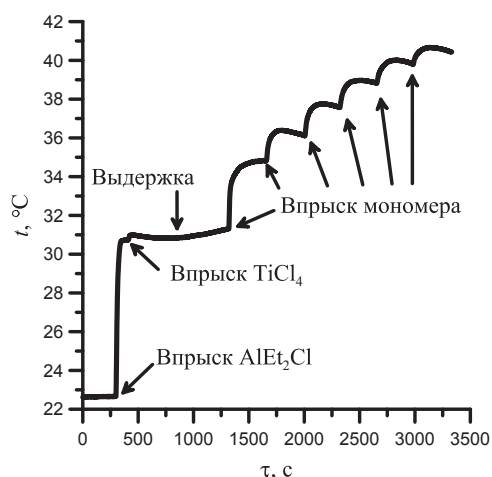
При третьем способе проведения полимеризации ДЦПД скорость процесса зависит только от скорости добавления мономера. Раствор каталитической системы в толуоле в этом случае перед добавлением мономера выдерживали определенное время ( $\sim 2,5$  мин) [14].



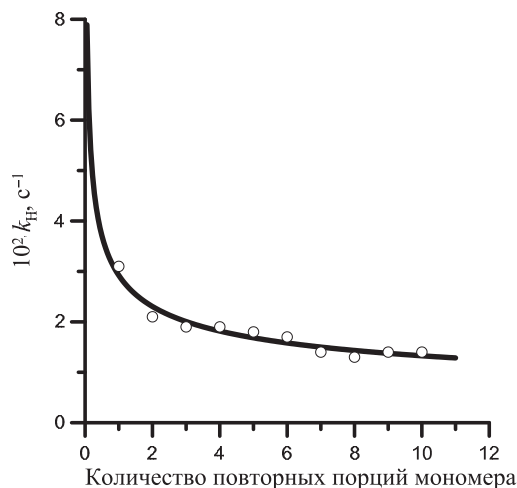
**Рис. 6.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при свободном приливании мономера в раствор каталитической системы в гексане (свободное истечение мономера). Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – комплекс  $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{TiCl}_4$

Найдено, что в течение определенного промежутка времени скорость процесса практически не изменяется и определяется лишь скоростью добавления мономера в реактор (рис. 6).

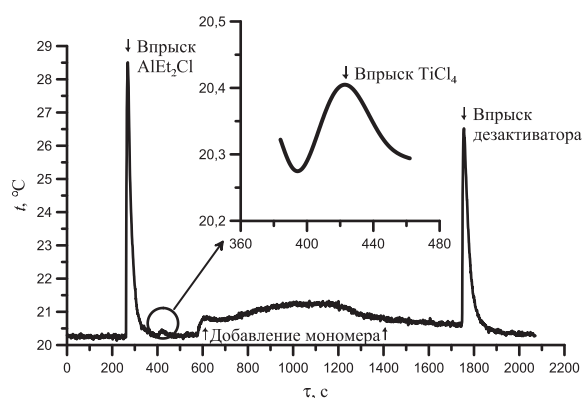
При проведении олигомеризации по четвертому способу (порционное дозирование мономера, рис. 7) установлено, что скорость реакции после добавления первых 2–3 порций мономера остается практически постоянной (рис. 8).



**Рис. 7.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при дозировании мономера постоянными объемами в раствор каталитической системы в толуоле через равные промежутки времени (порционное дозирование мономера). Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$



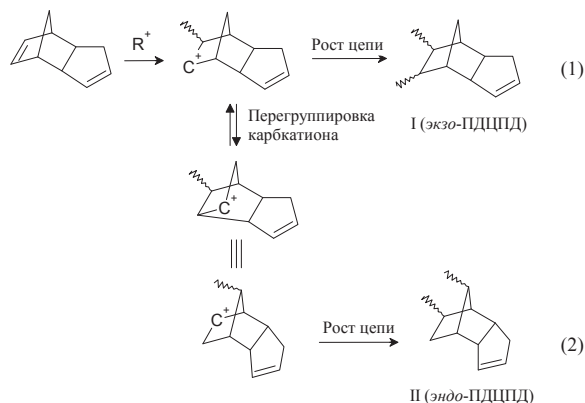
**Рис. 8.** Зависимость  $k_n$  от количества повторных добавлений мономера. Адиабатический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$



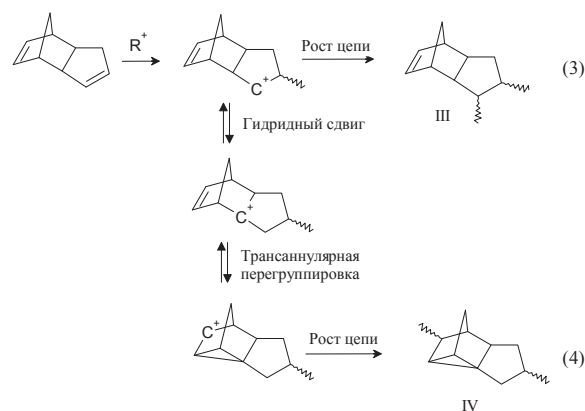
**Рис. 9.** Типичная термометрическая кривая полимеризации при свободном приливании мономера в раствор каталитической системы в гексане (свободное истечение мономера). Изотермический реактор, мономер – ДЦПД; катализатор – система  $AlEt_2Cl-TiCl_4$

При проведении олигомеризации в изотермическом реакторе (рис. 9) после начала добавления мономера устанавливается постоянная температура, определяемая интенсивностью охлаждения и перемешивания содержимого реактора.

Реакция роста цепи полимера по норборненовой (НБ) двойной связи протекает согласно следующей схеме:



Сообщается [4, 11, 12], что в полученных полимерах преобладает структура I или II. Однако при участии в реакции циклопентеновой (ЦП) двойной связи, наряду с образованием обычных структур III, одним из вариантов может быть образование звеньев IV в результате трансаннулярной перегруппировки растущего карбкатиона:



На количество образующихся звеньев I–IV существенное влияние оказывает используемый для проведения полимеризации растворитель. Так в толуоле и циклогексане могут образовываться все четыре микроструктуры ПДЦПД, причем частота их появления соответствует ряду  $II < I$  и  $III < IV$ , а в хлористом метиле – только структуры I и IV [4].

Для определения степени участия в образовании полимера НБ и ЦП двойных связей ДЦПД полученные образцы полимеров были исследованы методами ИК- и ЯМР  $^1H$ -спектроскопии.

На рис. 10 (кривая 1) приведен типичный ИК-спектр ПДЦПД, полученного в присутствии  $TiCl_4$ . Пики поглощения при 705 и 750  $cm^{-1}$  указывают на присутствие в полимере как экзо- так и эндо-звеньев (I и II), образующихся при взаимодействии с активной частицей НБ двойной связи ДЦПД

по реакциям прямого присоединения (1) и путем перегруппировки карбокатиона (2). Наличие пика поглощения при  $810\text{ см}^{-1}$  наряду с пиком при  $750\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие звеньев IV, полученных после трансаннулярной перегруппировки карбокатиона при взаимодействии ЦП двойной связи с активной частичкой по реакции (4). Наконец, пики поглощения при  $1610\text{ см}^{-1}$  (ЦП двойные связи) и  $1580\text{ см}^{-1}$  (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III.

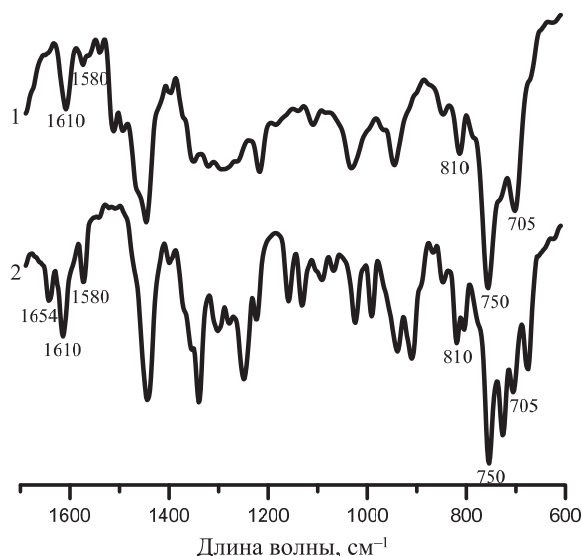
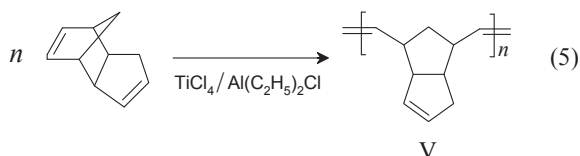


Рис. 10. ИК-спектр ПДЦПД, полученного в толуоле под действием  $\text{TiCl}_4$  (1), и каталитической системы  $\text{TiCl}_4\text{--Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  при свободном истечении или порционном дозировании мономера в реактор (2)

Соотношение пиков поглощения при  $750$  и  $700\text{ см}^{-1}$  указывает на преимущественное содержание в структуре полимера экзо-звеньев (I). Интенсивность остальных пиков, отвечающих содержанию микроструктур II, III и IV, невелика. Полученные данные частично совпадают с результатами, полученными в работе [5] для полимеризации ДЦПД в растворе толуола и *n*-гексана в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ .

На рис. 10 (кривая 2) представлен ИК-спектр ПДЦПД, полученного в условиях свободного истечения или порционного дозирования мономера в реактор под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$ . Пики поглощения при  $1610\text{ см}^{-1}$  (ЦП двойные связи) и  $1580\text{ см}^{-1}$  (НБ двойные связи) вызваны наличием в структуре полимера звеньев I, II и III. В отличие от предыдущего спектра можно выделить колебания ациклических двойных связей при  $1654\text{ см}^{-1}$ , появляющихся в структуре ПДЦПД при раскрытии одного из колец по реакции метатезиса:



На рис. 11 и 12 приведены ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры ПДЦПД, полученного в присутствии  $\text{TiCl}_4$  и каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$  соответственно.

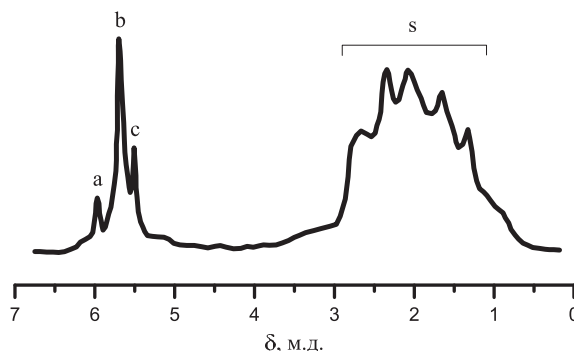


Рис. 11. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ПДЦПД, полученного под действием  $\text{TiCl}_4$

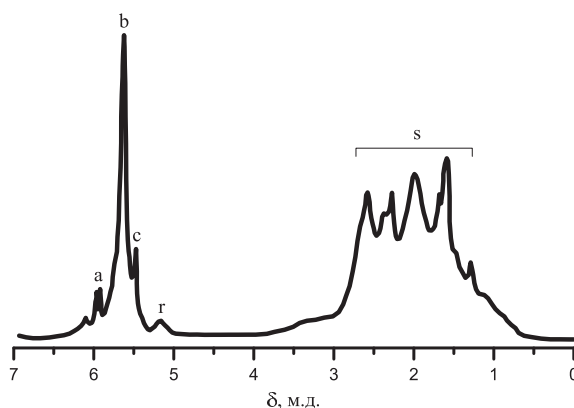


Рис. 12. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр ПДЦПД, полученного под действием каталитической системы  $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$  (1:1 моль)

Сигналы ненасыщенных связей наблюдаются в области  $5\text{--}6$  м. д. Сигнал при  $5,15$  м. д. относится к ациклическим двойным связям (*r*, рис. 11), сигналы при  $5,50$  и  $5,65$  м. д. относятся к протонам ЦП двойной связи (*b* и *c*), а сигнал при  $5,95$  м. д. — к протонам НБ двойных связей (*a*). Также в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектре ПДЦПД имеется область поглощения насыщенных протонов (*s*, рис. 11 и 12). Относительное содержание микроструктур I–V в полимере рассчитывали по интегральным интенсивностям пиков *a*, *b*, *c*, *r* и области *s*, как указано в [6].

Результаты расчетов для различных образцов ПДЦПД приведены в таблице.

Преобладающим типом структур при обычном дозировании мономера, как и ожидалось, являются звенья I, присутствие звеньев II и III незначительно, а звенья IV присутствуют в большом количестве, что, в общем, характерно для протекания катальной полимеризации ДЦПД в растворе толуола [4, 6]. Совсем иное распределение звеньев наблюдается в полимере, полученном при свободном истечении и порционном дозировании мономера в раствор каталитической системы. В этом случае довольно велика доля звеньев V, полученных по реакции раскрытия цикла (5), а доля звеньев IV уменьшается.

**Таблица.** Условия полимеризации и микроструктура полученного ПДЦПД

| №<br>п/п                                                        | Соотношение<br>Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl:TiCl <sub>4</sub> | Начальные<br>концентрации,<br>моль/л |       | Микроструктура ПДЦПД,<br>% |      |      |      |       |  |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|----------------------------|------|------|------|-------|--|
|                                                                 |                                                                                     | 10 <sup>3</sup> ·TiCl <sub>4</sub>   | ДЦПД  | I                          | II   | III  | IV   | V     |  |
| Свободное истечение мономера в изотермическом реакторе          |                                                                                     |                                      |       |                            |      |      |      |       |  |
| 1                                                               | 1: 1 (293 К)                                                                        | 18                                   | 5,070 | 56,7                       | 6,5  | 14,4 | 15,3 | 7,1   |  |
| 2                                                               | 1: 1 (313 К)                                                                        | 18                                   | 2,174 | 70,7                       | 6,8  | 13,6 | 2,6  | 6,4   |  |
| 3                                                               | 1: 1 (322 К)                                                                        | 18                                   | 4,348 | 72,1                       | 7,4  | 13,2 | 1,9  | 5,4   |  |
| 4                                                               | 1: 1 (335 К)                                                                        | 18                                   | 2,174 | 61,9                       | 5,8  | 12,4 | 13,4 | 6,5   |  |
| Обычный способ дозирования мономера<br>в адиабатический реактор |                                                                                     |                                      |       |                            |      |      |      |       |  |
| 5                                                               | 1: 1                                                                                | 18                                   | 1,45  | 68,7                       | 6,9  | 3,3  | 20,4 | следы |  |
| Свободное истечение мономера в адиабатическом реакторе          |                                                                                     |                                      |       |                            |      |      |      |       |  |
| 6                                                               | 0,83 : 1                                                                            | 18                                   | 1,45  | 62,2                       | 4,8  | 16,3 | 10,1 | 6,6   |  |
| 7                                                               | 1: 1                                                                                | 18                                   | 1,31  | 72,6                       | 6,9  | 6,9  | 7,0  | 6,6   |  |
| Порционное дозирование мономера<br>в адиабатическом реакторе    |                                                                                     |                                      |       |                            |      |      |      |       |  |
| 8                                                               | 0,83 : 1                                                                            | 18                                   | 1,45  | 60,8                       | 6,0  | 12,3 | 12,7 | 8,2   |  |
| 9                                                               | 1: 1                                                                                | 18                                   | 1,45  | 57,5                       | 5,9  | 8,0  | 16,1 | 12,6  |  |
| 10                                                              | 1,24 : 1                                                                            | 18                                   | 1,31  | 37,0                       | 10,6 | 9,2  | 27,3 | 16,0  |  |

Полученные результаты свидетельствуют о том, что доля микроструктур, соответствующих реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями. Одновременно снижается доля структур, образующихся при разрыве норборненовой связи ДЦПД.

По-видимому, раскрытие одного из циклов ДЦПД облегчается в тех случаях, когда концентрация мономера в реакционной массе снижается до определенного значения. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, увеличивается симбатно возрастанию содержания алюмоорганической составляющей в комплексном

катализаторе при порционном дозировании мономера в реактор.

### Выводы

Изучены закономерности полимеризации дициклопентадиена под действием  $TiCl_4$  и каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в растворе толуола. Показано, что преобладающим типом растущих частиц при катионной полимеризации дициклопентадиена являются контактные или сольватно-разделенные ионные пары. Константа роста цепи в этом случае равна  $4,0 \pm 0,2$  л/(моль·с).

Найдено, что наибольшая скорость процесса полимеризации дициклопентадиена под действием  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  достигается при мольном отношении компонентов каталитической системы 1:1. Тепло-выделение при полимеризации также определяется соотношением компонентов каталитической системы, достигая максимального значения при мольном отношении  $Al$  к  $Ti$ , равном 1:1. Значение константы роста цепи в этом случае составляет  $2,14 \pm 0,03$  л/(моль·с).

Установлено, что при полимеризации дициклопентадиена под действием каталитической системы  $AlEt_2Cl-TiCl_4$  в растворе толуола образующиеся микроструктуры в цепи полимера связаны со способом дозирования мономера в реактор. Доля микроструктур, образующихся по реакции метатезиса, резко возрастает при дозировании мономера в реактор отдельными порциями, а также симбатно увеличению содержания алюминийорганической составляющей в каталитической системе. Другие факторы, например температура или соотношение компонентов каталитической системы при свободном истечении мономера, не оказывают существенного влияния на содержание микроструктур V в полимере.

Авторы выражают благодарность коллективу НАЦ ТПУ за помощь в проведении спектральных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
- Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
- Risse W., Grubbs R.H. Polynorbornene and poly (exo-dicyclopentadiene) with aldehyde end groups // Makromol. Chem. Rapid Commun. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 73–78.
- Peng Y.X., Liu J.L., Cun L.F. Microstructure of Polymers Obtained by Cationic Polymerization of endo-Dicyclopentadiene // J. Polym. Sci. – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3527–3530.
- Qian Y., Dono K., Huang J., Ma H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 81. – № 3. – P. 662–666.
- Pacreau A., Fontanille M. Linear polymerization of endo-dicyclopentadiene initiated by metathesis catalysts // Makromol. Chem. – 1987. – V. 188. – № 11. – P. 2585–2595.
- Dono K., Huang J., Ma H., Qian Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Nitrogen-Containing Ligands // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V. 77. – № 14. – P. 3247–3251.
- Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
- Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaleto V.G., Bondaletova L.I., Petrenko T.V. Indene Polymerization under the Action of Titanium Tetrachloride // Coke and Chemistry. – 2009. – V. 52. – № 11. – P. 496–500.
- Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
- Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Романова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.
- Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Инанкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе  $TiCl_4$  // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 367–369.

14. Дьячковский Ф.С., Ерицян М.Л., Каширенинов О.Е., Матиска Б., Мах К., Швестка М., Шилов А.Е. Исследование природы активных центров в каталитических системах  $TiCl_4+AlR_3Cl$  // Высокомолекулярные соединения. — 1969. — Т. А9. — № 3. — С. 543–547.
15. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Белоусова А.С., Ляпков А.А. Исследование стадии дезактивации тетраоксида титана в процессе получения нефтеполимерных смол // Ползуновский вестник. — 2010. — № 4. — С. 271–274.
16. Aoshima S., Kanaoka S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization // Chem. Rev. — 2009. — V. 109. — P. 5245–5287.

Поступила 15.01.2013 г.

УДК 543.552.054.1

## КОНТРОЛЬ ХРОМА В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ МЕТОДОМ АДсорбЦИОННОЙ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Г.Б. Слепченко, В.М. Пичугина, Е.Г. Черемпей, Т.И. Шукина

Томский политехнический университет  
E-mail: microlab@tpu.ru

*Выбраны условия вольтамперометрического определения хрома шестивалентного на графитовых электродах с использованием дифенилкарбазида методом адсорбционной катодной вольтамперометрии. Разработана и метрологически аттестована вольтамперометрическая методика контроля опухолевых клеток на содержание хрома шестивалентного.*

### **Ключевые слова:**

*Вольтамперометрия, хром, биологические объекты, пробоподготовка, электрод, методика, метрологические характеристики.*

### **Key words:**

*Voltammetry, chromium, biological objects, probes pretreatment, electrode, procedure, metrological characteristics.*

Хром участвует в регуляции углеводного, жирового обмена, важен для ферментного и гормонального обмена в организме, деятельности сердечной мышцы, сосудов. Наличие этого элемента помогает человеку преодолеть стресс, регулирует уровень сахара в крови. Нехватка хрома нередко является причиной ухудшения толерантности к глюкозе, избыточного веса, способствует быстрой утомляемости, появлению бессонницы. При избыточном поступлении в организм хром, особенно шестивалентный, может оказывать канцерогенный и аллергизирующий эффекты, предрасполагает к более частому развитию гастритов, гепатитов, астено-невротических расстройств [1].

В литературе микроколичества хрома определяют несколькими инструментальными физико-химическими методами: проточно-инжекционные методы, атомно-абсорбционная спектрометрия, электрохимические методы и т. д. [2–5].

Среди электрохимических методов наиболее чувствительным является метод адсорбционной катодной вольтамперометрии (АКВА). Широко распространен способ накопления хрома в виде адсорбированного комплекса с органическими лигандами (диэтилентриаминпентауксусная кислота, 1,5-дифенилкарбогидразид и др.) [6, 7]. Также используется метод адсорбционного вольтамперометрического определения хрома с купфером [8].

Купферон — аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина. Применяется в аналитической химии для осаждения ионов различных металлов. Метод дает более высокую чувствительность, чем предыдущие адсорбционные методики для хрома.

Он основан на эффективном концентрировании комплекса хром—купферон на электроде типа висящей ртутной капли и каталитическом восстановлении адсорбированного комплекса. Это дает предел обнаружения  $1,0 \text{ нг/дм}^3$ . Для достижения высокой чувствительности, как правило, в качестве индикаторного применяется ртутьсодержащий электрод, что существенно ограничивает применение данного способа измерения хрома.

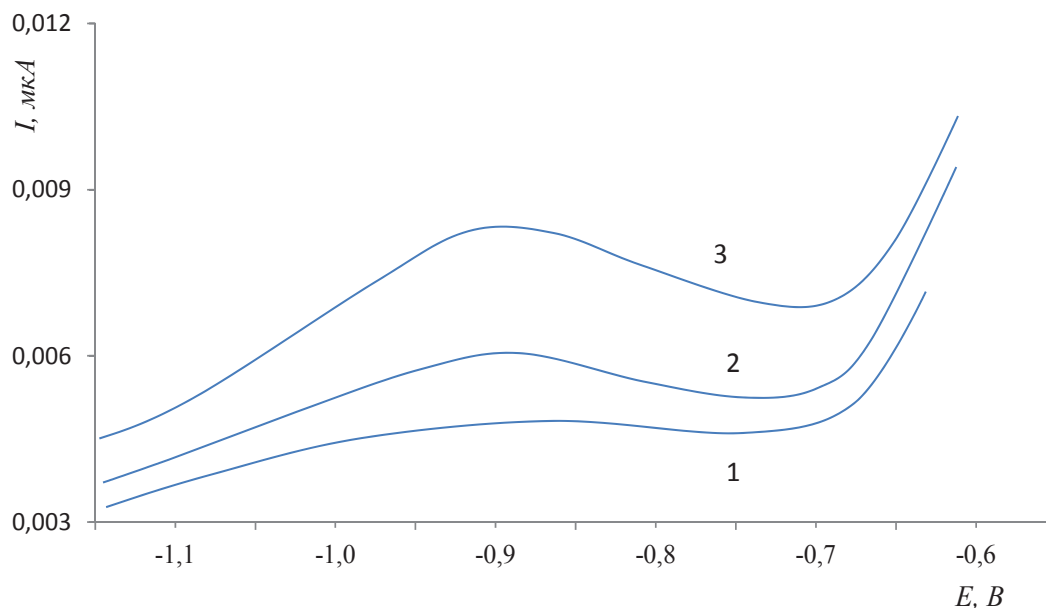
Поэтому целью исследований являлся выбор индикаторного нетоксичного электрода на основе углеродсодержащих материалов, а также вольтамперометрических условий для определения хрома шестивалентного и разработка методики его определения в опухолевых клетках.

### **Экспериментальная часть**

Используемые реактивы были квалификации «х. ч.» или «ос. ч.». Воду перегоняли дважды, с добавлением перманганата калия и серной кислоты. Рабочие растворы с концентрациями 10,0 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup> готовили из ГСО состава раствора ионов хрома.

Измерение сигналов методом вольтамперометрии проводили с использованием комплекса аналитического вольтамперометрического СТА (ООО «ИТМ», г. Томск, Россия). Использовали рабочие электроды — сажевые на основе сажи из электропроводящей пластмассы; графитовые с использованием спектрального графита; стеклоуглеродные (СУЭ) и пропитанные эпоксидной смолой графитовые (ГЭ). Электрод сравнения — хлоридсеребряный в 1,0 моль/дм<sup>3</sup> KCl (ХСЭ).





**Рис. 1.** Вольтамперные кривые на СУ: 1 – фон: 0,05 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 2 – фон + C(Cr(VI))=0,005 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – фон + C(Cr(VI))=0,01 мг/дм<sup>3</sup>

Пробоподготовку – минерализацию проб – проводили с использованием комплекса пробоподготовки «Темос-Экспресс» (ООО «ИТМ», г. Томск, Россия).

Нами проведены исследования основных способов определения хрома шестивалентного с использованием адсорбционной катодной вольтамперометрии на органических лигандах – дифенилкарбазида и купферона.

Методика работы заключалась в следующем: в кварцевый стаканчик помещали фоновый электролит (0,05 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), 0,05 г сульфата натрия для удаления кислорода и 0,2 см<sup>3</sup> купферона концентрации 1·10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup> либо 2·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> дифенилкарбазида. Снимали фоновую вольтамперную кривую. Затем добавляли 0,05 см<sup>3</sup> аттестованного раствора ионов хрома шестивалентного концентрации 1,0 мг/дм<sup>3</sup> и проводили снятие вольтамперной зависимости.

На сажемом электроде не удалось получить сигнал восстановления ни купферона, ни дифенилкарбазида, ни хрома в связи с тем, что процесса адсорбции на поверхности графита не происходило. На графитовом мягком электроде были получены только катодные пики купферона и хрома. Данные сигналы не изменялись от их добавок, что связано с заполнением поверхности и трудностью очистки электрода. Также в качестве рабочего был предложен стеклоуглеродный электрод в виде стержня. На данном электроде были получены пики купферона и адсорбированного комплекса, растущие от концентрации добавленного хрома (VI).

Аналогичные результаты были получены и при использовании дифенилкарбазида.

Недостатком данного электрода является достаточно большая поверхность, и единственный ме-

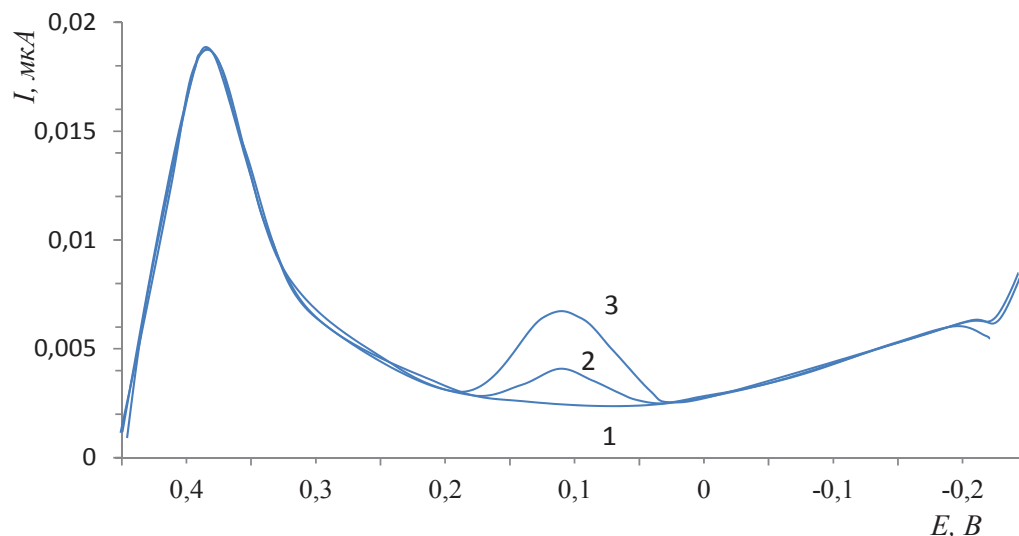
тод очистки, который здесь можно применить, – это механическая чистка электрода фильтровальной бумагой после снятия каждой вольтамперной кривой. Данный метод очистки приводит к нестабильным и постоянно изменяющимся высотам пиков. Вследствие этого дальнейшие исследования на этом электроде прекращены.

Нами проведены исследования по выбору условий определения хрома шестивалентного на пропитанном графитовом электроде с использованием дифенилкарбазида. Электрод изготавливали из пропитанного эпоксидной смолой графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3...5 мм. Перед работой электрод шлифовали на фильтровальной бумаге.

Из рис. 2 видно, что разрешающая способность определения хрома и градуировочная зависимость удовлетворяют требованиям методики его измерения на уровне 0,005 мг/кг.

Таким образом, для определения хрома нами был выбран нетоксичный индикаторный электрод – пропитанный графитовый. Условия его определения даны в табл. 1.

Нами было сделано предположение, что дифенилкарбазид образует схожий комплекс с другим металлом. Одним из распространенных металлов, как примесь в реактивах, воде и т. д., является медь. Опыт проводили аналогично опыту с хромом, только вместо хрома добавляли 0,05 см<sup>3</sup> раствора меди (2+) из 0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Сигнал комплекса от добавок меди (0,05 см<sup>3</sup>) не наблюдался. Также в ходе исследований установлено, что регистрация аналитических сигналов Cr<sup>6+</sup> в присутствии Pb<sup>2+</sup> допустима с погрешностью 15 % с его избытком в 400 раз. Определению Cr<sup>6+</sup> не мешает 100-кратный избыток следующих элементов: As, Cd и Fe.



**Рис. 2.** Вольтамперная зависимость системы хром-дифенилкарбазид на ГЭ: 1 – фон 0,15 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>дифенилкарб.</sub> = 4·10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>; 2 – фон + C(Cr(VI))=0,005 мг/дм<sup>3</sup>; 3 – фон + C(Cr(VI))=0,01 мг/дм<sup>3</sup>

**Таблица 1.** Задаваемые режимы работы прибора при определении массовой концентрации хрома в пробах опухолевых клеток методом инверсионной вольтамперометрии

| Параметры измерения                                         | Показатели                                                                                                               |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Система измерений                                           | двухэлектродная                                                                                                          |
| Электроды:<br>– рабочий;<br>– сравнения                     | ГЭ<br>ХСЭ                                                                                                                |
| Развертка                                                   | катодная                                                                                                                 |
| Режим регистрации вольтамперограмм                          | дифференциально-импульсный                                                                                               |
| Поляризующее напряжение для электро-накопления, В           | 0,35                                                                                                                     |
| Потенциал начала регистрации вольтамперной кривой, В        | 0,35                                                                                                                     |
| Конечное напряжение развертки, В                            | -0,2                                                                                                                     |
| Потенциал очистки электрода, В                              | -0,2                                                                                                                     |
| Время очистки электрода, с                                  | 20                                                                                                                       |
| Скорость линейного изменения потенциала, мВ/с               | 30                                                                                                                       |
| Время электролиза, с                                        | 60                                                                                                                       |
| Потенциал аналитического пика, В (ориентировочное значение) | 0,1                                                                                                                      |
| Фоновый электролит                                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,15 моль/дм <sup>3</sup><br>+ дифенилкарбазид<br>4·10 <sup>-5</sup> моль/дм <sup>3</sup> |

#### Методика анализа опухолевых клеток на содержание хрома

Подготовленные для анализа пробы анализируемого объекта массой 0,003...2,000 г, взятые с точностью до 0,0002 г, помещают в кварцевые стаканчики вместимостью 20...25 см<sup>3</sup>, добавляют 2...4 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> пероксида водорода концентрации 30 %. Стаканчики с пробами помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс».

Температуру повышают до 120...130 °С, раствор упаривают до объема примерно 0,5 см<sup>3</sup>. В каждый стаканчик добавляют по 2,0 см<sup>3</sup> перегнанной азотной кислоты, по 1,0 см<sup>3</sup> пероксида водорода и снова упаривают (до объема ≈ 0,5 см<sup>3</sup>). Эту обработку повторяют еще 3...5 раз, последний раз упаривая досуха.

Стаканчики с остатком помещают в комплекс пробоподготовки «Темос-Экспресс», предварительно нагретый до 450±15 °С и прокалывают в течение 10 мин. Если после первого прокалывания в осадке присутствуют несгоревшие частицы, то осадок в каждом стаканчике снова обрабатывают смесью азотной кислоты и пероксида водорода, как указано выше, а затем прокалывают в комплексе пробоподготовки «Темос-Экспресс» в течение 5 мин. Обработку пробы смесью азотной кислоты и пероксида водорода с последующим прокалыванием повторяют до получения золы белого, серого или рыжеватого цвета (без черных угольных включений).

Стаканчики с полученной золой охлаждают до комнатной температуры. В каждый из них добавляют по 0,5 см<sup>3</sup> серной кислоты концентрации 3 моль/дм<sup>3</sup>, 8,0 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и 1,5 см<sup>3</sup> раствора надсернистой кислоты концентрации 0,1 %. Снова помещают стаканчики на 20 мин в разогретый до температуры 170 °С комплекс «Темос-Экспресс». Затем стаканчики вынимают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют в каждый стаканчик с пробой бидистиллированной воды до объема 10,0 см<sup>3</sup> и по 0,2 см<sup>3</sup> раствора дифенилкарбазида концентрации 2·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Выдерживают стаканчики 15 мин. Проба готова для выполнения измерений.

При разработке методики нами проведены анализы проб опухолевых клеток.

В табл. 2 приведены результаты проведенных измерений и проверка правильности методом «введено-найденно».

**Таблица 2.** Обобщение результатов анализа проб опухолевых клеток на содержание хрома шестивалентного методом инверсионной вольтамперометрии ( $n=24$ ,  $P=0,95$ )

| Номер серии | Анализируемая проба  | Содержание ионов хрома шестивалентного, мг/кг | Введено, мг/кг | Найдено, мг/кг    |
|-------------|----------------------|-----------------------------------------------|----------------|-------------------|
| 1           | Клетки (образец № 1) | $0,0070 \pm 0,0028$                           | 0,015          | $0,017 \pm 0,007$ |
| 2           | Клетки (образец № 2) | Менее 0,0050                                  | 0,070          | $0,067 \pm 0,027$ |
| 3           | Клетки (образец № 3) | Менее 0,0050                                  | 0,200          | $0,190 \pm 0,070$ |
| 4           | Клетки (образец № 4) | Менее 0,0050                                  | 1,500          | $1,430 \pm 0,570$ |
| 5           | Клетки (образец № 5) | $2,1600 \pm 0,8600$                           | 2,500          | $4,570 \pm 1,830$ |

Для доказательства правильности проведенных расчетов и сравнения рассчитанных по уравнениям и экспериментально определенных значений характеристик погрешности и ее составляющих, а также для практического использования проведен расчет приписанных характеристик погрешности и ее составляющих по выведенным уравнениям для ряда значений концентраций хрома в пробе.

Для всего диапазона выбраны максимальные значения (из экспериментально оцененных значений) для определения приписанных характеристик. Полученные результаты представлены в свидетельстве об аттестации методики в виде табл. 3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Преображенский В.Н., Ушаков И.Б., Лядов К.В. Активационная терапия в системе медицинской реабилитации лиц опасных профессий. – М.: Паритет Граф, 2000. – 320 с.
2. Маркова И.В. Кулонометрическое определение хрома (VI) и меди (II) при их совместном присутствии // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 9. – С. 971–975.
3. Фицев И.М. Проточно-инжекционное определение хрома по каталитическому току гидроксиламина // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 2. – С. 128–130.
4. Najafi N, Mashkouri. Cr (VI)/Cr (III) speciation by in situ electro-deposition onto tube prior to electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Sci. Islam. Rep. Iran. – 2002. – V. 13. – № 2. – P. 125–130.
5. Дедкова В.П., Швоева О.П., Савин С.Б. Тест-метод определения Cu (II), Ni (II), Cr (VI) из одной пробы // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 851–855.

**Таблица 3.** Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности  $P=0,95$

| Определяемый элемент | Диапазон концентраций, мг/кг | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r(\delta)$ , % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R(\delta)$ , % | Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\delta$ , % |
|----------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Хром                 | От 0,005 до 5,000 включ.     | 8                                                                                                | 15                                                                                                       | 40                                                                                    |

#### Выводы

В результате проведенных исследований в качестве индикаторного был выбран нетоксичный графитовый электрод и вольтамперометрические условия определения хрома шестивалентного с использованием дифенилкарбазида методом АКВА. Разработана методика количественного химического анализа проб опухолевых клеток на содержание хрома шестивалентного инверсионно-вольтамперометрическим методом и проведена ее метрологическая аттестация. Методика предназначена для использования в химических лабораториях организаций, предприятий и служб. Диапазон определяемых содержаний хрома составляет от 0,005 до 5,000 мг/кг.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2816.2011.

6. Jorge E.O., Rocha M.M., Fonseca I.T.E., Neto M.M.M. Studies on the stripping voltammetric determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode // Talanta. – 2010. – V. 81. – № 1–2. – P. 556–564.
7. Малахова Н.А., Чернышева А.В., Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия хрома с дифенилкарбазидом // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 9. – С. 1636–1640.
8. Wang J., Lu J., Olsen K. Measurements of Ultratrace Level of Chromium by Absorptive – Catalytic Stripping Voltammetry in the Presence of Cupferron // J. Analyst. – 1992. – V. 117. – P. 1913–1917.

Поступила 19.02.2013 г.

УДК 547.62+54.41

## СИНТЕЗ N, N-ДИИОДПРОИЗВОДНЫХ 5,5-ДИЭТИЛБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ИОДИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

Х.М. Нгуен, В.К. Чайковский

Томский политехнический университет

E-mail: nguyenhaiminh0906@yahoo.com.

Предложен метод синтеза N, N-дибром- и N, N-дииодпроизводных 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты и изучены свойства N, N-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в реакции иодирования ароматических соединений. Показано, что новые иодирующие системы на основе N, N-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислоты эффективны при иодировании ароматических соединений как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями.

### Ключевые слова:

5,5-диэтилбарбитуровая кислота, N, N-дибром-5,5-диэтилбарбитуровая кислота, N, N-дииод-5,5-диэтилбарбитуровая кислота, N-иодсукцинимид, иодирование, ароматические соединения.

### Key words:

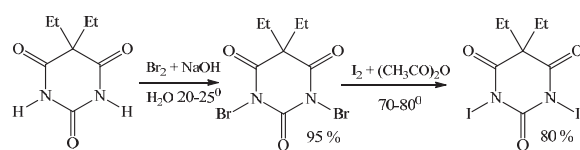
5,5-diethylbarbituric acid, N, N-dibromo-5,5-diethylbarbituric acid, N, N-diiodo-5,5-diethylbarbituric acid, N-iodosuccinimide, iodination, aromatic compounds.

5,5-Диэтилбарбитуровая кислота (веронал) является эффективным седативным и противосудорожным препаратом [1]. Поэтому синтез ее производных, исследование их химических свойств и биологической активности представляет практический интерес как для органической химии, так и для фармакологии.

В данной работе предлагается метод синтеза N,N-дибром- и N,N-дииодпроизводных 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты и результаты изучения свойств N,N-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислоты (N,N-дииодверонал, **DIV**) как реагента в реакциях прямого иодирования ароматических соединений с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями.

Синтез **DIV** был осуществлен впервые по схеме 1: веронал → N,N-дибромверонал → N,N-дииодверонал. Процессы протекают с высокими выходами галогенированных продуктов.

Схема 1



Продукты представляют собой аморфные порошки желтоватого и светло-коричневого цветов с четкими температурами плавления. Образование галогенпроизводных подтверждается их спектральными характеристиками, пробой Бельштейна и данными элементного анализа. В ИК-спектре (KBr) связь N—H проявляется при 3510 см<sup>-1</sup> и в спектре ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц): δ, мд: 10,5 (2H, N—H)). В ИК- и ЯМР-спектрах N, N-дибром- и N, N-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислот в отличие от спектра 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты связь N—H не фиксируется.

В системе растворителей CH<sub>3</sub>COOH—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> **DIV** является эффективным иодирующим реагентом для ароматических соединений с электронодонорными группами (**1–15**). В концентрированной серной кислоте активность реагента увеличивается. При 20 °С легко удается проиодировать *o*-нитротолуол. В дальнейшем образование изомерных иоднитротолуолов было исследовано наиболее подробно. Иодирование аренов (**1–15**) осуществлялось по следующей общей методике. К раствору CH<sub>3</sub>COOH добавляли 5 или 10 ммоль диодверонала и при перемешивании постепенно вводили 5 ммоль арена (**1–15**) в течение 5...10 мин. Охлаждая реакционную массу холодной водой, приливали концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (схема 2). Получившийся осадок промывали водой, раствором NaHCO<sub>3</sub>, отфильтровывали и сушили. Для сравнения результатов параллельно проводили эксперимент с использованием N-иодсукцинимидом (**NIS**). Мы определили, что в ряде случаев **DIV** обладает большей активностью, чем **NIS** (схема 2, табл. 1):

Схема 2



Известно, что при растворении в серной кислоте соединений со связью N—I, таких как N-иодсукцинимид, N,N,N,N-тетраиодгликолурил, N, N-дииодгидантоин и N-иодацетамид образуется катион I<sub>3</sub><sup>+</sup>, который может выступать в качестве активного иодирующего агента [2–7]. По данным более ранних работ Д. Аротского с сотрудниками, такие сернокислотные растворы, содержащие ионы I<sub>3</sub><sup>+</sup>, поглощают при 460 и 290 нм [8–10].

Нами обнаружено, что диодверонал (**DIV**), как и другие соединения со связью N—I, также легко растворяется в серной кислоте, образуя темно-ко-

ричные растворы. Наши исследования спектральных характеристик (УФ-спектры) растворов DIV в серной кислоте показали, что катион  $I_3^+$  начинает образовываться сразу же при добавлении DIV в кислоту. В УФ-спектре появляется полоса с максимумом 466 нм. Дальше, в течение 35 мин. наблюдается значительное повышение концентрации катиона  $I_3^+$  в растворе.

**Таблица 1.** Сравнительные результаты иодирования ароматических соединений с использованием DIV и NIS в системе  $CH_3COOH-H_2SO_4$  при 20 °C

| Субстрат      | Температура, °C | Время реакции, мин DIV/NIS | Продукт                    | Выход, % DIV/NIS |
|---------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| Дурол         | 20              | 60/30                      | Иоддурол                   | 70/76            |
| Дурол         | 20              | 60/60                      | Диоддурол                  | 65/74            |
| Мезитилен     | 20              | 60/30                      | Иодмезитилен               | 70/65            |
| Мезитилен     | 20              | 60/60                      | Диодмезитилен              | 80/76            |
| Мезитилен     | 20              | 60/60                      | Триодмезитилен             | 75/78            |
| Флуорен       | 20              | 90/60                      | 2,7-Диодфлуорен            | 45/41            |
| Дифенил       | 20              | 180/180                    | 4,4'-Диоддифенил           | 70/75            |
| п-Ксилол      | 20              | 60/30                      | 2,5-Диод-1,4-диметилбензол | 65/62            |
| Анилин        | 0               | 30/10                      | п-Иоданилин                | 45/44            |
| Анилин        | 20              | 30/15                      | 2,4,6-Триоданилин          | 90/95            |
| Ацетанилид    | 20              | 30/30                      | п-Иодацетанилид            | 85/85            |
| п-Нитроанилин | 20              | 60/30                      | 2-Иод-4-нитроанилин        | 70/73            |
| Дифениламин   | 0               | 30/5                       | 4,4'-Диоддифениламин       | 70/65            |
| Анизол        | 20              | 30/10                      | п-Иоданизол                | 75/81            |
| Фенол         | 20              | 60/30                      | 2,4,6-Триодфенол           | 70/64            |

Мы провели сравнительное иодирование *o*-нитротолуола (**16**) с использованием в качестве реагентов DIV и NIS. Использование DIV привело к более высокому выходу иодированных продуктов, чем с применением NIS. Реакции иодирования *o*-

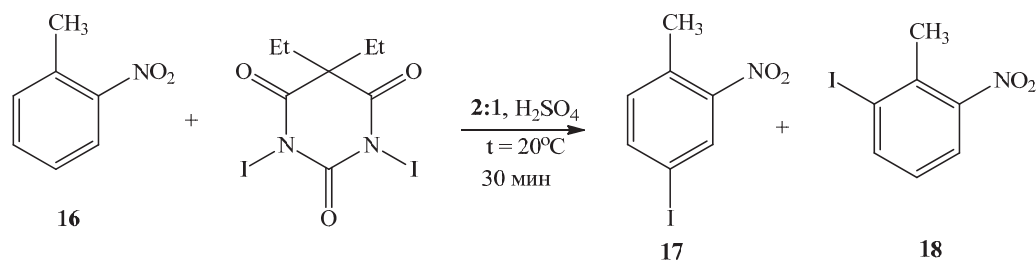
нитротолуола при соотношении субстрат–реагент 2:1 и 1:1 показали, что DIV при 20 °C более активен, чем NIS. При этом надо отметить, что в работе [5] исследовалась только селективность и эффективность N–I иодирующих реагентов, поэтому реакции проводили за короткое время (30...60 мин). В данной работе методом ГХ-МС нами исследован состав продуктов иодирования *o*-нитротолуола в течение 1...360 мин, с использованием двух реагентов NIS и DIV при 20 °C в серной кислоте (схемы 3, 4, табл. 2).

При эквимольном количестве реагентов в расчете на активный иод субстрат **16-DIV** 2:1 (DIV содержит два атома активного иода) соотношение между продуктом **17** и **18** 57,5:42,5 %, а при использовании такого же количества активного иода NIS (субстрат **16-NIS** 1:1) 15,9:85,1. На схеме 4 приведен спектр продуктов при иодировании *o*-нитротолуола при двукратном избытке активного иода N, N-диодверонала и NIS в серной кислоте при 20 °C. Количественное соотношение продуктов приведено в табл. 2.

#### Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol-UV 254 и Sorbfil-UV 254. Детектирование пятен проводили в УФ-свете. ГХ-МС спектры получали на приборе HP-5МС. Газовый хроматограф «Agilent-7890A» (электронный удар, 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка HP – 5,30 м (0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 95 % диметилосилексана и 5 % дифенилсилоксана, толщина – 0,25 мкм). Масс-детектор «Agilent-5975С». Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на приборе Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт – ГМДС. Температуру плавления веществ определяли на столике Кофлера. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-102. ИК-спектры

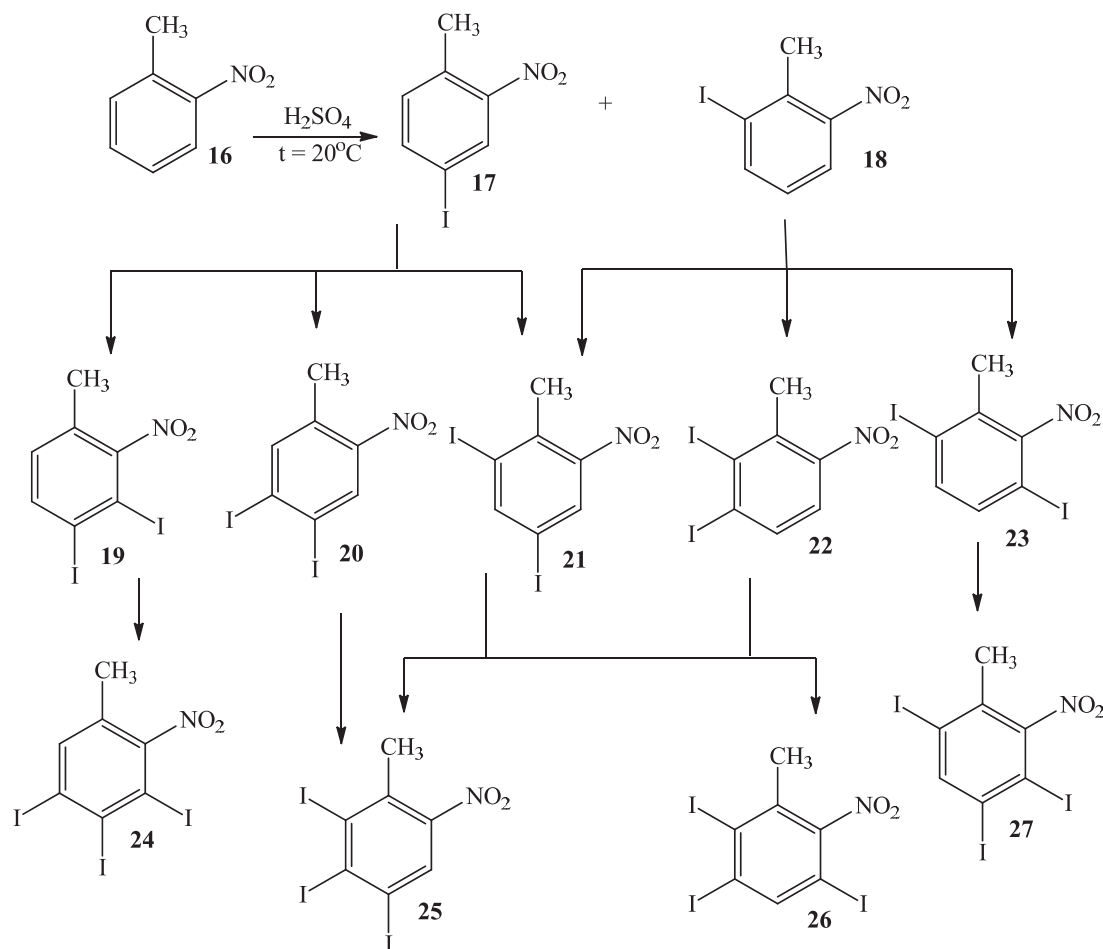
**Схема 3**



**Таблица 2.** Время реакции и состав продуктов иодирования *o*-нитротолуола определенный методом ГХ-МС

| Реагент/соединение    | Время синтеза (мин). Содержание иодированных веществ в реакционной массе (%) |      |      |      |      |      |      |     |      |     |      |      |      |     |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|
|                       | 1                                                                            |      | 15   |      | 30   |      | 60   |     | 120  |     | 240  |      | 360  |     |
|                       | NIS                                                                          | DIV  | NIS  | DIV  | NIS  | DIV  | NIS  | DIV | NIS  | DIV | NIS  | DIV  | NIS  | DIV |
| <b>16</b>             | 0,01                                                                         | 39,6 | 0    | 21,6 | 0    | 0    | 0    | 0   | 0    | 0   | 0    | 0    | 0    | 0   |
| <b>17</b>             | 0,02                                                                         | 31,7 | 13,2 | 47,6 | 10,9 | 58,0 | 5,55 | 60  | 4,0  | 27  | 2,9  | 0    | 1,5  | 0   |
| <b>18</b>             | 0,93                                                                         | 28,7 | 69,8 | 30,8 | 59,4 | 42,0 | 51,5 | 40  | 40,1 | 33  | 58,4 | 10,6 | 33,7 | 0   |
| <b>19,20,21,22,23</b> | 0,04                                                                         | 0    | 17   | 0    | 29,8 | 0    | 42,9 | 0   | 55,9 | 40  | 38,6 | 87,4 | 64,8 | 98  |
| <b>24,25,26,27</b>    | 0                                                                            | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 2    | 0   | 3,1  | 1   | 3,8  | 2    | 3,1  | 2   |

Схема 4



снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum BX II в таблетках бромистого калия. Идентификацию спектров проводили с использованием пакета программ ACD-Labs 10.

Таблица 3. Данные масс-спектрометрии продуктов иодирования о-нитротолуола

| Соединения, названия                     | Данные масс-спектрометрии, $m/z$ ( $I_{\text{отн.}}$ , %)                                                                                                                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| о-Нитротолуол <b>16</b>                  | 137 (8,57); 120 [ $\text{M}^+$ ] (100); 106 (5); 91 (68,57); 77 (21,42); 65 (80); 51 (11,42); 39 (18,57)                                                                       |
| 4-Иод-2-нитротолуол <b>17</b>            | 262,9 (38,89); 245,9 [ $\text{M}^+$ ] (100); 232,9 (9,49); 217,9 (10,85); 126,8 (8,13); 119 (23,73); 106,1 (6,78); 90 (75,93); 78 (14,91); 63 (36,61); 50,9 (6,78); 44 (16,94) |
| 6-Иод-2-нитротолуол <b>18</b>            | 262,9 (25,08); 245,9 [ $\text{M}^+$ ] (100); 232,9 (9,15); 217,8 (8,1); 126,9 (6,78); 119 (16,94); 90 (47,46); 78 (8,47); 63 (18,64); 43,9 (15,93)                             |
| Диiod-нитротолуолы <b>19,20,21,22,23</b> | 388,8 [ $\text{M}^+$ ] (100); 371,2 (84,4); 244,9 (44,6); 215,9 (52,7); 126,8 (17,24); 89 (87,8); 63 (35,1); 44 (81)                                                           |
| Триiod-нитротолуолы <b>24,25,26,27</b>   | 514,7 [ $\text{M}^+$ ] (100); 497,7 (47,12); 341,8 (37,93); 243,8 (22,99); 214,9 (51,72); 126,8 (17,24); 88 (3,68); 62 (22,99); 44 (13,79)                                     |

**Приготовление дибромверонала.** В колбу, снабженную механической мешалкой, загружали 2,8 г (0,02 моль) веронала, 1,6 г (0,04 моль) едкого натра и 20 мл дистиллированной воды. При перемешивании ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) в течение 20 мин прибавляли 3 мл (0,04 моля) брома и выдерживали в этих условиях 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 10 мл воды и сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход дибромверонала 8,6 г (95 %). т.пл.  $187\text{--}188^\circ\text{C}$ . Элементный анализ дибромверонала: Найдено: С 28 %; Н 3 %; Br 46,7 %. Формула:  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено: С 28,10 %, Н 2,95 %, Br 46,73 %.

**Приготовление диiodверонала.** К смеси 5 г дибромверонала (обязательно желтого цвета, содержащего окклюированный бром) и 7,15 г мелкозернистого iода добавляли 10 мл  $\text{CCl}_4$  и перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  30 мин до загустевания реакционной массы. За это время реакционная масса приобретает оранжево-коричневую окраску из-за выделяющегося бромид iода. Затем прибавляли 20 мл  $\text{CCl}_4$  и при  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  перемешивали еще 30 мин. Осадок отфильтровывали и выдерживали в вытяжном шкафу для удаления образовавшегося бромид iода. Выход 6,3 г (93 %), т.пл.  $192\text{--}195^\circ\text{C}$ . Для даль-



нейшей очистки продукт реакции растворяли при кипячении в 7 мл диоксана и добавляли 3,5 мл  $\text{CCl}_4$ . Массу охлаждали до  $\sim 20^\circ\text{C}$ , осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 5,1 г (80 %), т.пл.  $195\ldots 197^\circ\text{C}$ . Элементный анализ ди-иодверонала: Найдено: С 22 %; Н 2,3 %; I 58,2 %. Формула:  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено: С 22,04 %, Н 2,31 %, I 58,21 %.

**Общий метод иодирования.** К 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  добавляли 1,13 г (5 ммоль) ди-иодверонала (для введения двух атомов иода количество  $\text{DIIV}$  удваивали) и при перемешивании постепенно вводили 5 ммоль арена в течение 5...10 мин. Охлаждая ре-

акционную массу холодной водой, приливали 1 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Соединение **16** иодировали в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отсутствие уксусной кислоты.

Смесь перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 1...1,5 ч. Реакционную массу разбавляли 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  со льдом, охлаждали до  $10\ldots 12^\circ\text{C}$ . Продукты отфильтровывали, промывали многократно водой и разбавленным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , чтобы избавиться от веронала. После синтеза проводили регенерацию веронала из собранного маточного раствора, подкислив раствор. Полученные вещества отфильтровывали и сушили.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беликов В.Г. Учебное пособие по фармацевтической химии. – М.: Медицина, 1979. – 552 с.
2. Chaikovski V.K., Filimonov V.D., Yagovkin A.Y., Kharlova T.S. 2,4,6,8-Tetraiodoglykoluril in sulfuric acid as a new available and powerful reagent for iodination of deactivated arenes // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – № 47. – P. 9101–9104.
3. Чайковский В.К., Функ А.А., Филимонов В.Д., Петренко Т.В., Кец Т.С. Альтернативные методы генерации триод-катиона // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 312. – № 3. – С. 76–78.
4. Чайковский В.К., Функ А.А., Филимонов В.Д., Петренко Т.В., Кец Т.С. Легкое иодирование ароматических соединений с электроноакцепторными заместителями. Генерирование триод-катиона в системе N,N,N,N-тетраиодгликолурил-иод-серная кислота // *Журнал органической химии.* – 2008. – Т. 44. – Вып. 5. – С. 941–942.
5. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Функ А.А. Оценка активности и региоселективности суперэлектрофильных иодирующих систем // *Журнал органической химии.* – 2009. – Т. 45. – С. 1364–1367.
6. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Скороходов В.И., Огородников В.Д. Суперактивная и двойственная реакционная способность системы N-иодсукцинимид- $\text{H}_2\text{SO}_4$  при иодировании дезактивированных аренов // *Журнал органической химии.* – 2007. – Т. 43. – Вып. 9. – С. 1572–1573.
7. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Функ А.А., Скороходов В.И., Огородников В.Д. 1,3-Диод-5,5-диметил-гидантоин эффективный реагент для иодирования ароматических соединений // *Журнал органической химии.* – 2007. – Т. 43. – Вып. 9. – С. 1297–1302.
8. Arotsky J., Mishra H.C., Symons M.C.R. Unstable Intermediates. Part XIII. Iodine Cations in Solution // *Journal of the Chemical Society.* – 1961. – P. 12–18.
9. Arotsky J., Mishra H.C., Symons M.C.R. Unstable Intermediates. Part XV. Interaction between Strong Acids and Various Compounds Containing Iodine // *Journal of the Chemical Society.* – 1962. – P. 2582–2591.
10. Arotsky J., Darby A.C., Hamilton B.A. Iodination and iodocompounds. Part IV. The effect of substituents and solvent composition on the rate of aromatic iodination by means of the tri-iodine cation // *Journal of the Chemical Society. Perkin Trans II.* – 1973. – № 5. – P. 595–599.

Поступила 20.12.2012 г.

УДК 668.819.5

**СИНТЕЗ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯМИ**

Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк

E-mail: dere58@bk.ru

*Проведены исследования влияния солей металлов-комплексобразователей на синтез фталоцианинов меди, кобальта методом ИК-спектроскопии и дериватографического анализа. Обоснован выбор комплексобразователей синтеза. Данные исследования позволили разработать ресурсосберегающий технологический процесс, обосновать использование техногенных отходов производства фталевого ангидрида в качестве сырья для получения молекулярных наноструктур на основе металлофталоцианинов и определить роль солей металлов-комплексобразователей в синтезе фталоцианинов кобальта и меди методами ИК-спектроскопии и дериватографического анализа.*

**Ключевые слова:**

Синтез, металлокомплексы фталоцианина.

**Key words:**

Synthesis, metal complexes of phthalocyanine.

Металлокомплексы фталоцианина (МФЦ) — это уникальные соединения, которые в настоящее время широко используются в качестве пигментов в лакокрасочной промышленности, катализаторов для серо-цианоочистки коксового газа в коксохимическом производстве (КХП) [1], могут быть использованы в чёрной металлургии для очистки газов от оксидов азота [2], но главное применение МФЦ — их будущее в разрабатываемых технологиях опто-микроэлектроники, электрохимии, углеродистых материалов, нанотехнологиях [3].

Молекулярные ансамбли нанометровых размеров изучаются сравнительно недавно. К ним относятся и агрегаты на основе порфиринов (включая хлорофилл). Обнаружена чувствительность, а главное — уникальная избирательность таких систем к внешним воздействиям (свет, атмосфера, вибрация), что позволяет использовать их в различных сенсорах, в т. ч. со смешанной электронно-ионной проводимостью. Развитие этой области открыло возможности конструирования средствами и последующего изготовления с помощью современных высоких технологий наноструктур. Сконструированные таким образом наноструктуры являются, по существу, искусственно созданными материалами с наперед заданными свойствами [4].

Производство МФЦ — процесс трудоёмкий, сопровождающийся значительным количеством отходов и выбросов в атмосферу. Создание производства МФЦ в цехе ФА на КХП позволит решить вопросы утилизации отходов его производства: жидких — сжиганием на установке сжигания промышленных стоков; газообразных — очисткой совместно с абгазами цеха ФА; твёрдых — подачей в шихту на коксование, что сделает производство МФЦ экологически чистой, ресурсосберегающей технологией.

Цель работы — обоснование выбора солей металлов-комплексобразователей для синтеза металлофталоцианинов кобальта (МФЦ-Со) и меди (МФЦ-Си).

Традиционно МФЦ-Си синтезируют на основе ФА, мочевины и однохлористой меди для производства пигментов. Для производства катализаторов используется МФЦ-Со.

Если в реакционной среде присутствует протонодонорный агент, например катализатор, обладающий кислотными свойствами, то реакция происходит с образованием фталимида, в отличие от существующих методов получения МФЦ, идущих через образование аминоиминоизоиндоленинов, с выходом 6...11 мас. %.

Таким образом, в результате начальных стадий аминирования в реакционной зоне образуются в основном фталамид и фталимид, соотношение между которыми в случае необходимости можно регулировать содержанием и свойствами протонодонорного агента. Оба соединения проходят через стадии последовательного отщепления воды и (в случае фталимида) реакции аминирования с образованием фталонитрила. Необходимо отметить универсальную роль аммиака в данных элементарных стадиях. Он служит не только аминирующим агентом, но  $\text{NH}_4^+$  также способен выступать в качестве катализатора (протонирующего агента) кислорода карбонильной группы. Именно поэтому целесообразно поддерживать избыток  $\text{NH}_3$  в реакционной зоне за счёт порционной загрузки мочевины и, следовательно, не допускать образования побочных продуктов её разложения.

Завершает процесс полимеризация фталонитрила с последующим замыканием цикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$ . Полимеризация, идущая с образованием четырехзвенной цепи, является лимитирующей в реакциях фталонитрила.

Для этой реакции благоприятны понижение температуры и повышение давления. Так, повышение температуры с 200 до 220 °С приводит к уменьшению константы равновесия ( $K_p$ ) в  $3 \cdot 10^4$  раза.

Образование макроцикла на ионе  $\text{Cu}^{2+}$  не является каталитической стадией и идёт практически необратимо независимо от источника иона метал-

ла, в качестве которого были использованы их соли: хлориды  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сульфат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ацетат  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , карбонат  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , соли кобальта: хлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сульфат  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , нитрат  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . «Сухое» запекание вели при температуре 195...200 °С в течение 4...30 ч. Содержание компонентов близко к стехиометрии реакции, мас. %: ФА 53,1...53,7, солей металлов 8,6...13,9, мочевины 32...36, катализатора 0,4. Во всех случаях молярное соотношение ФА к соли металла составляло 4:1, катализатор вводился в молярном соотношении к ФА, равном 1:10.

Кроме целевой реакции соли меди вступают в реакции комплексообразования с рядом промежуточных соединений, образующихся в результате превращения ФА, однако при температуре синтеза они (за исключением МФЦ-Си) легко разлагаются.

Критерием окончания синтеза являлась качественная реакция на МФЦ-Си – синий цвет продукта. Перевод в пигментную модификацию МФЦ-Си проводили обработкой продукта серной кислотой, нейтрализацией гидроксидом натрия, многократной промывкой водой. МФЦ-Со готовили обработкой полученного продукта гидроксидом натрия и многократной промывкой водой. За выход МФЦ принимался выход очищенного продукта. Исследование продуктов синтеза осуществляли методами инфракрасной спектроскопии на приборе SPEKORD-75JR и термическим анализом на дериватографе Q-1500D.

Эксперименты показали, что все испытанные соли дали фталоцианиновые комплексы. Синтез зависел от температуры и времени. При использовании сульфата, хлорида, нитрата меди МФЦ образовывался через 4 ч, в то время как использование карбоната, ацетата приводило к образованию МФЦ при более длительном времени синтеза – до 30 ч. ИК-спектры технических МФЦ, полученных на основе различных солей комплексообразователей, представлены на рисунке.

Сопоставление ИК-спектров всех образцов МФЦ показало, что выделяются характерные группы полос поглощения в области 800...600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие внеплоскостным колебаниям связи C–H, связанным с ароматическим кольцом; 850...750  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей C–Cl, C– $\text{SO}_3^{2-}$ , C– $\text{NO}_3^-$ ; 1100...1000  $\text{см}^{-1}$  – связи C–C ароматического кольца; 1330...1200  $\text{см}^{-1}$  – колебаниям связей кристаллической решетки меди и кобальта; 1600...1400  $\text{см}^{-1}$  – группа полос поглощения, соответствующая колебаниям связей C=N, связанных с ароматическим кольцом; 1800...1600  $\text{см}^{-1}$  – область полос, соответствующая связям ангидридов; 2400...2100  $\text{см}^{-1}$  – область проявления колебаний заместителей в ароматическом кольце. ИК-спектр МФЦ-Си, полученного на основе хлорида меди (I), имеет четкие, хорошо разделенные полосы поглощения, что связано с более кристаллическим характером образца по сравнению с МФЦ-Си, полученным на базе сульфата, хлорида меди (II), ацетата соответственно.

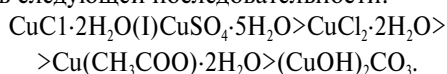
ИК-спектры технических МФЦ-Си имели аморфную структуру, раздваивающиеся полосы поглощения, а также полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций МФЦ. Для образца МФЦ-Си, полученного на основе хлорида меди (I), выявлены четыре полосы поглощения, характерные для  $\alpha$ -модификации, и отсутствие полос поглощения для  $\beta$ -модификации. Для образования МФЦ-Си пигментной формы наибольшее значение имеет наличие  $\alpha$ -модификации. ИК-спектры МФЦ-Си, полученных с использованием хлорида меди (II), сульфата меди по группам полос поглощения аналогичны и отличаются от спектра образца МФЦ-Си, полученного на базе ацетата меди.

Анализ спектров показал, что в образцах, полученных на базе сульфата, ацетата, имеются характерные полосы поглощения ФА, связанные с присутствием непрореагировавшего ФА. В ИК-спектре МФЦ-Си, полученного на базе хлорида меди (I), наличествуют полосы поглощения фталонитрила, что связано с его образованием при взаимодействии ФА с аммиаком; выявлены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи C–C<sub>1</sub>. В ИК-спектре МФЦ-Си, полученного на базе сульфата, имеются характерные для колебаний группы  $\text{SO}_3^{2-}$  полосы поглощения. На всех спектрах МФЦ-Си отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы  $\text{NH}_4^+$ , что говорит о полном разложении катализатора – молибдата аммония.

В образцах очищенных МФЦ характер полос поглощения в ИК-спектрах изменился. Они стали более четкими, без раздвоения, количество полос уменьшилось, исчезли полосы, характерные для непрореагировавших ФА и фталонитрила; характерные полосы поглощения для  $\alpha$ -модификации остались в образце МФЦ-Си, полученного на базе хлорида меди (I), а в остальных образцах сохранились полосы поглощения, соответствующие  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациям. Прослеживается та же тенденция, что и в технических образцах. В случае использования хлорида меди (I) цвет очищенного продукта ярко-синий, при применении сульфата меди – темный с фиолетовым оттенком, в остальных случаях – темно-зеленый.

Выход МФЦ-Си при использовании в качестве реагента  $\text{CuCl}$  составлял 56...69 мас. %;  $\text{CuCl}_2$  – 37,1,  $\text{CuSO}_4$  – 35,0...43,0, для остальных реагентов не превышал 18,0 мас. %. Нужно отметить, что на синтез МФЦ-Со, как и предполагалось, состав испытанных солей металлов оказал влияние в меньшей степени. Выход МФЦ-Со составлял 29...35 мас. %.

По снижению выхода МФЦ-Си, увеличению длительности времени синтеза, увеличению полос поглощения примесей в технических и очищенных образцах МФЦ-Си соли металлов можно расположить в следующей последовательности:



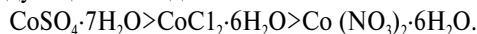
ИК-спектры МФЦ-Со имели аналогичные группы характерных полос поглощения, как и для

**Таблица 1.** Результаты дериватографических исследований металлофталочиаанинов при синтезе «сухим» запеканием

| Образцы            | Комплексообразователь                                        | Температура (max) скорости потери массы (ДТГ), °С | Площадь (max) мерника эндо эффекта (ДТА), $S_{\text{max}}$ , мм <sup>2</sup> | Площадь (max) мерника экзо-эффекта (ДТА), $S_{\text{ост}}$ , мм <sup>2</sup> | Относительная потеря массы $K$ , %* |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| МФц-Су технический | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 330                                               | 1058                                                                         | 190                                                                          | 34,7                                |
| МФц-Су очищенный   | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                    | 366                                               | 1458                                                                         | 240                                                                          | 21,3                                |
| МФц-Су очищенный   | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                    | 300                                               | 1000                                                                         | 250                                                                          | 21,4                                |
| МФц-Со технический | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$         | 340                                               | 750                                                                          | 301<br>527                                                                   | 65,6                                |
| МФц-Со очищенный   | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                    | 360                                               | 780                                                                          | нет                                                                          | 92,3                                |

\*  $K=100/\Delta m(200-400)/\Delta m(200-500)$ , где  $\Delta m(200-400)$ ,  $\Delta m(200-500)$  – потеря массы в соответствующих температурных интервалах.

МФц-Су, полученных с различными комплексообразователями. Сравнение ИК-спектров технических и очищенных образцов показало идентичность в расположении полос поглощения МФц-Со, полученных с использованием хлорида, сульфата, нитрата. По снижению выхода, увеличению полос поглощения побочных продуктов соли металлов при синтезе МФц-Со можно расположить в следующей последовательности:



Дериватографический анализ МФц-Су и МФц-Со, синтезированных на базе различных солей, показал, что относительная потеря массы при прокаливании больше у МФц-Су, полученных из ацетата меди, по сравнению с МФц-Су из хлорида и сульфата меди (табл. 1).

Это подтверждает, что синтез из ацетата меди сопровождался образованием промежуточных продуктов разложения мочевины и комплексообразователей. Отмечалась в очищенных образцах большая потеря массы в интервале температур 100...200 °С за счет недостаточной промывки и прокалки готового продукта (табл. 2).

В случае синтеза МФц-Со с использованием сульфата и нитрата кобальта образцы существенно различались по величине относительной и максимальной потери массы и температуре максимальной скорости потери массы (табл. 1, 2). Необходимо отметить, что в очищенных образцах потеря массы (табл. 2) значительно выше за счет испарения водяных паров и реагентов очистки.

Показано, что при использовании в качестве исходного сырья отходов производства ФА в обоснованных условиях проведения процесса выход целевого продукта возрастает в 4–5 раз в сравнении с традиционной технологией.

Полученные результаты показали, что для синтеза МФц можно использовать различные соли комплексообразователей, но наиболее эффективным заменителем однохлористой меди является сульфат меди как более доступный реагент. В случае синтеза МФц-Со предпочтителен сульфат кобальта, дающий более высокий выход продукта.

Таким образом, разработан ресурсосберегающий технологический процесс производства уникальных продуктов – молекулярных наноструктур на основе металлофталочиаанинов – за счёт использования техногенных материалов, замены дефицитных и дорогостоящих реагентов и увеличения эффективности процесса.

Поскольку присутствующие в головной фракции фталевого ангидрида примеси (1,4-нафтахинон, соединения железа) не оказывают отрицательного влияния на химизм процесса синтеза МФц, то использование последней весьма возможно в качестве исходного сырья для получения МФц.

К фталевому ангидриду добавляли мочевины, соль металла и молибдат аммония (каталитическое вещество) в мольном соотношении 1,0:1,5...2,5:0,25...0,30 с добавлением 1 моля воды на 1 моль фталевого ангидрида. Реакционную смесь нагревали при по-

**Таблица 2.** Результаты дериватографических исследований МФц

| Образцы                          | Комплексообразователь                                         | Способ синтеза           | Потеря массы образцов (мг) в процессе нагрева, °С* |              |               |               |               |               |               |               |                | Максимальная потеря массы, $\Delta m_{\text{max}}$ |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------------------------------|
|                                  |                                                               |                          | 100                                                | 200          | 300           | 400           | 500           | 600           | 700           | 800           | 900            |                                                    |
| Пигмент МФц-Су Д7060 (Голландия) | $\text{CuCl}_2$ (I)                                           | В растворе               | 0/0                                                | 0/0          | 0/0           | 16,1<br>16,1  | 46,0<br>29,9  | 66,7<br>20,7  | 124,7<br>57,5 | 162,0<br>37,8 | –              | 29,9<br>(300–500)                                  |
| МФц-Су технический               | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Сухое запекание          | 0,45<br>0,45                                       | 0,9<br>0,45  | 10,4<br>8,5   | 55,8<br>45,4  | 85,0<br>39,2  | 122,9<br>27,9 | 159,3<br>36,4 | 181,4<br>22,1 | 206,0<br>24,6  | 54,9<br>(200–400)                                  |
| МФц-Су очищенный                 | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                     | Сухое запекание          | 9,9<br>9,9                                         | 30,8<br>20,9 | 116,6<br>85,8 | 136,4<br>19,8 | 154,0<br>17,6 | 167,2<br>13,2 | 200,2<br>33,0 | 287,1<br>86,9 | 442,2<br>155,1 | 105,6<br>(170–370)                                 |
| МФц-Су очищенный                 | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                     | В трансформаторном масле | 1,8<br>1,8                                         | 18,9<br>17,1 | 48,2<br>29,3  | 23,8<br>25,6  | 106,2<br>32,4 | 130,5<br>24,3 | 137,5<br>27,0 | 174,6<br>17,1 | 200,0<br>25,4  | 27,5<br>(100–300)                                  |
| МФц-Су технический               | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | Сухое запекание          | 1,65<br>1,70                                       | 14,3<br>13,7 | 39,6<br>25,3  | 59,6<br>10,0  | 98,5<br>42,9  | 126,5<br>28,0 | 14,8<br>21,5  | –             | –              | 32,5<br>(360–460)                                  |
| МФц-Су очищенный                 | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                     | Сухое запекание          | 0,9<br>0,9                                         | 30,8<br>20,9 | 116,6<br>85,8 | 136,4<br>19,8 | 184,0<br>17,6 | 87,8<br>8,4   | 100,8<br>18,0 | 114,0<br>13,2 | 117,3<br>3,0   | 87,9<br>(290–390)                                  |

\*Числитель – интегральная потеря массы; знаменатель – потеря массы в интервале 100 °С.

стоянном перемешивании в среде керосина со скоростью 1,5 град/мин до 180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. Синтез протекал при неоднократном подъеме 0,2...1,0 МПа и сбросе до 0,01...0,10 МПа давления.

Синтез МФц-Со исследован и освоен в промышленных условиях на ректоре объемом 6,0 м<sup>3</sup> с индукционным обогревом из нержавеющей стали. Индуктор состоит из трех обмоток, установленных на цилиндрических стенках и на дне реактора. Контроль и поддержание температур проводили многопозиционным потенциометром типа КСП-4 или УСП-411 с автоматическим регулятором, поддерживающим заданную температуру с точностью  $\pm 5$  °С. К реактору подведен инертный газ. Реактор снабжен четырехлопастной мешалкой со скоростью вращения 40...50 об/мин, внутренним змеевиком для охлаждения реактора водой или нагрева массы паром в начале процесса, теплообменником для улавливания и возврата в реактор летучих продуктов и наклонным конденсатором для их отгонки. Коэффициент загрузки реактора составлял 0,75. Перед загрузкой проводили проверку на чистоту и исправность реактора, всех коммуникаций и контрольно-измерительных приборов.

Опытно-промышленные испытания на реакторе объемом 0,6 м<sup>3</sup> позволили получить промышленные партии МФц-Си с выходом 76 % и содержанием основного продукта 90...92 %, МФц-Со с выходом 56 % и содержанием целевого продукта 80...85 %.

Анализ полученных промышленных образцов показал, что они приближаются по качеству: фталоцианин кобальта — к стандартному образцу, рекомендованному в качестве активного компонента катализатора сероочистки; фталоцианин меди, переведенный в пигментную форму, — к импортному фталоцианиновому пигменту [5].

По мнению Нобелевского лауреата Ж.И. Алферова, следует не забывать, что в числе главных достоинств органики находятся дешевизна и доступность. Изогранный синтез новых соединений делает их едва ли не дороже высокочистых неорганических веществ, поэтому наибольшие практические перспективы имеют исследование и модификация (оптимизация) широко распространенных и изученных соединений с высокой стабильностью и способностью интегрироваться в разработанные технологические процессы. Из наиболее известных — это фталоцианины, фуллерены, политиофены и полиарены [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров В.Г., Третьякова Г.Д., Другова Н.Я. Промышленное освоение окислительной каталитической очистки коксового газа от сероводорода и цианистого. Фталоцианиновые катализаторы в условиях очистки прямого коксового газа // *Кокс и химия*. — 1997. — № 3. — С. 22–25.
2. Фёдоров М.И., Максимов В.К., Шорин В.А. Исследование влияния степени очистки и термообработки на чувствительность пленок фталоцианина меди к аммиаку // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. — 1996. — № 39. — С. 55–65.
2. Усольцева Н.В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // В кн.: *Успехи химии порфиринов* / Базанов М.И., Березин Б.Д., Березин Д.Б. и др. / под ред. О.А. Голубчикова — СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. — Т. 2. — С. 142–166.
3. Боттари Д., Торс Т. Навстречу коллективным физическим свойствам супрамолекулярно организованных конъюгатов на основе фталоцианинов и фуллерена C<sub>60</sub> // *Макрогетероциклы*. — 2010. — Т. 3. — № 1. — С. 16–18.
4. Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Павлович Л.Б. Производство металлофталоцианинов на базе фталевого ангидрида // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2001. — № 9. — С. 89–96.
5. Алферов Ж.И., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Копьев П.С., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н., Сулис Р.А. Наноматериалы и нанотехнологий // *Микросистемная техника*. — 2003. — № 8. — С. 3–13.

*Поступила 20.07.2012 г.*

УДК 665.343:622.234.42(470.5)

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД УРАЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В.М. Аленичев, А.Б. Уманский, А.М. Ключников

Институт горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург

E-mail: kl-anton-mih@yandex.ru

*Изучены закономерности перколяционного выщелачивания никеля из различных типов окисленных руд Урала. Показана возможность отработки данных руд методом кучного выщелачивания растворами серной кислоты  $50\ldots 100 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Предложена технологическая схема переработки полученных продуктивных растворов, предполагающая осаждение концентрата гидроокиси никеля из растворов, предварительно очищенных от примесей методом гидролитического осаждения. Установлено, что реализация данной технологии позволит получать концентрат с содержанием никеля  $26\ldots 30 \%$  при извлечении никеля из раствора в концентрат на уровне  $92\ldots 98 \%$ .*

### Ключевые слова:

*Серная кислота, кучное выщелачивание, никель, окисленные руды, осаждение.*

### Key words:

*Sulfuric acid, heap leaching, nickel, oxidized ores, precipitation.*

Конъюнктура мирового рынка никеля, определяемая в первую очередь спросом на нержавеющие и легированные стали, представляется в перспективе благоприятной, поэтому многие компании в настоящее время расширяют действующие предприятия и стремятся к освоению новых никелевых месторождений. Наиболее высок интерес к месторождениям так называемых окисленных никелевых руд.

В России месторождения руд данного типа сосредоточены на Урале: в Челябинской, Свердловской и Оренбургской областях. Ресурсная база уральских предприятий достаточно велика, но качество руд является невысоким – среднее содержание никеля составляет менее 1 %. Используемая металлургическая технология их переработки (шахтная плавка) морально устаревает, поскольку является весьма дорогостоящей [1].

Аналогично практике получения других цветных металлов многие исследователи различных стран пытаются найти экономически выгодные гидрометаллургические методы переработки окисленных никелевых руд, основанные на сернокислотном выщелачивании.

Из литературных источников России известно, что в ряде экспериментов по сернокислотному выщелачиванию никеля из окисленных руд достигалось приемлемое извлечение (70 %), но процесс протекал весьма медленно [2, 4]. Таким образом, для уральских руд не исключена возможность отработки их методом кучного или подземного выщелачивания с последующей гидрометаллургической переработкой продуктивных растворов.

Поэтому в данной работе было проведено исследование влияния природы минерализации окисленных никелевых руд Урала на технологические показатели их сернокислотного выщелачивания применительно к процессам кучного выщелачивания. Исследования проводились на трех технологических типах руд одного из месторождений Урала,

т. е. на так называемых окисленных, полуокисленных и слабоокисленных рудах [2].

Разделение руд на данные типы соответствует следующим характеристикам. Окисленные руды характеризуют преимущественно верхнюю часть разреза месторождения, обогащаясь, таким образом, в большей степени минералами железа с незначительным содержанием минералов магния (серпентиниты). Полуокисленные руды характеризуют в основном среднюю часть разреза и содержат в своем составе примерно равные количества магния и железа. Неокисленные (слабоокисленные) руды залегают в нижних частях разреза, обогащаясь в результате процессов выветривания в большей степени соединениями магния.

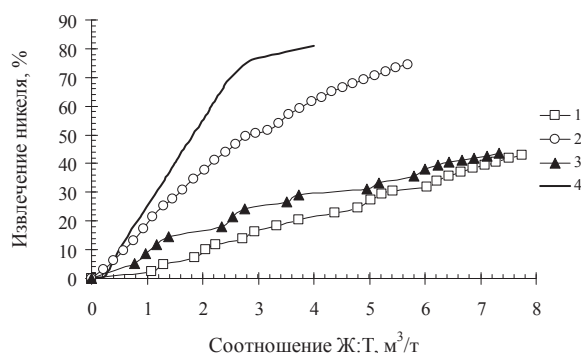
В работе использовались окисленные руды следующего состава, %: 0,81 Ni, 0,021 Co, 27,1 Fe, 3,10 Mg, 0,80 Al, 0,61 Mn, 28,5 Si. Слабоокисленные руды, использованные в экспериментах, имели следующий состав, %: 1,02 Ni, 0,015 Co, 6,58 Fe, 12,60 Mg, 0,77 Al, 0,20 Mn, 27,0 Si. В то же время состав используемой пробы полуокисленных руд был следующим, %: 1,01 Ni, 0,017 Co, 10,95 Fe, 8,59 Mg, 1,27 Al, 0,28 Mn, 25,4 Si. Очевидно, что данные руды являются типичными для месторождений Урала [2].

Эксперименты по моделированию перколяционного выщелачивания проводились с растворами серной кислоты 50 и 100  $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , поскольку данные режимы позволяют существенно ускорить достижение максимальной кислотоемкости пород, необходимой для выработки никеля [3, 4].

Эксперименты по моделированию подземного и кучного выщелачивания проводились в вертикальных полиэтиленовых перколяторах, вмещающих навески руды по 20 кг. Подача выщелачивающего раствора осуществлялась сверху вниз со скоростью 0,05 Ж: Т/сут, имитируя, таким образом, условия кучного выщелачивания. Выходящие из нижней части перколяторов растворы анализи-



ровались на содержание никеля и серной кислоты, в результате чего рассчитывалось извлечение никеля в раствор, а также удельный расход серной кислоты.



**Рис. 1.** Кинетические кривые выщелачивания никеля в перколяционном режиме из окисленной (1), слабоокисленной (2) и полуокисленной (3) руд раствором серной кислоты  $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ , а также из полуокисленной руды раствором  $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  (4)

Как видно из рис. 1, наилучшие показатели демонстрирует эксперимент с полуокисленной рудой. Выход никеля в раствор происходил практически с постоянной скоростью до достижения извлечения на уровне около 75 %. При этом получаемые продуктивные растворы практически не содержали избыточной серной кислоты. Значения pH растворов колебались на уровне 2,0...2,6, что соответствовало концентрации серной кислоты на уровне 0,5...2,0 кг/дм³. Последнее чрезвычайно важно, т. к. отсутствие необходимости поддерживать высокое значение концентрации серной кислоты в продуктивных растворах благоприятно сказывается на снижении ее расхода на выщелачивание (в соответствии с рис. 1). Кроме того, в этом случае снижается расход осадителя при дальнейшей переработке растворов.

Поставленный на полуокисленной руде дополнительный эксперимент с выщелачивающим раствором, содержащим  $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  серной кислоты, также характеризуется благоприятными значениями pH продуктивных растворов (на уровне 2,0...2,5), в то время как скорость извлечения никеля повышается практически вдвое.

Для слабоокисленных руд также характерно получение продуктивных растворов с незначительной избыточной кислотностью (pH 2,0...2,2) в течение всего времени работы перколятора, в то время как извлечение никеля протекает более медленно.

Наихудшие показатели кинетики извлечения получены в эксперименте с сильноокисленной рудой. В последнем случае наблюдались более высокие концентрации серной кислоты в продуктивных растворах. Так, до достижения соотношения Ж:Т=4 по пропущенным растворам концентрация серной кислоты в продуктивных растворах поддерживалась устойчиво на уровне 8...10 кг·м⁻³. Затем начал наблюдаться подъем содержания серной ки-

слоты с 10 до  $15 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ , и далее до 20...25 кг·м⁻³ при Ж:Т=7...8. Очевидно, что отработку окисленных руд методом кучного или подземного выщелачивания целесообразно проводить с многократной циркуляцией растворов с целью минимизации значения остаточной кислотности в продуктивных растворах, чего не требуется при отработке остальных типов руд.

Попытка провести выщелачивание слабоокисленной руды раствором с содержанием серной кислоты на уровне  $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  привела к полному прекращению фильтрации растворов через колонку. По-видимому, это является результатом коагуляции межрудного пространства вследствие выпадения осадка гипса. Таким образом, использование в процессах перколяционного выщелачивания слабоокисленных руд растворов с содержанием серной кислоты выше  $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  нецелесообразно.

В целом, все изученные типы руд пригодны к отработке перколяционными методами. Выявленные закономерности их выщелачивания позволяют оптимизировать данный процесс путем регулирования состава выщелачивающих растворов и режимов их подачи в зависимости от типа руд.

Поскольку основным типом руд никелевых месторождений являются полуокисленные руды, а также ввиду высоких показателей, достигнутых при их выщелачивании, было принято решение об укрупненных испытаниях на пилотной установке кучного выщелачивания при режиме подачи растворов с концентрацией кислоты  $100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

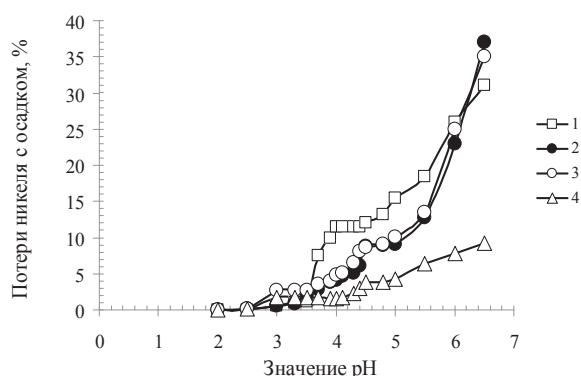
Продуктивные растворы, полученные при работе данной установки (по достижению извлечения никеля на уровне 74 %), далее объединялись и использовались для разработки технологической схемы их переработки.

Полученный раствор характеризовался следующим составом по основным компонентам, кг·м⁻³: Ni — 1,564; Fe — 8,18; Al — 0,83; Mg — 13,3; H₂SO₄ — 5. Данный состав раствора является типичным для процессов сернокислотного выщелачивания большинства никелевых руд уральских месторождений [3, 4].

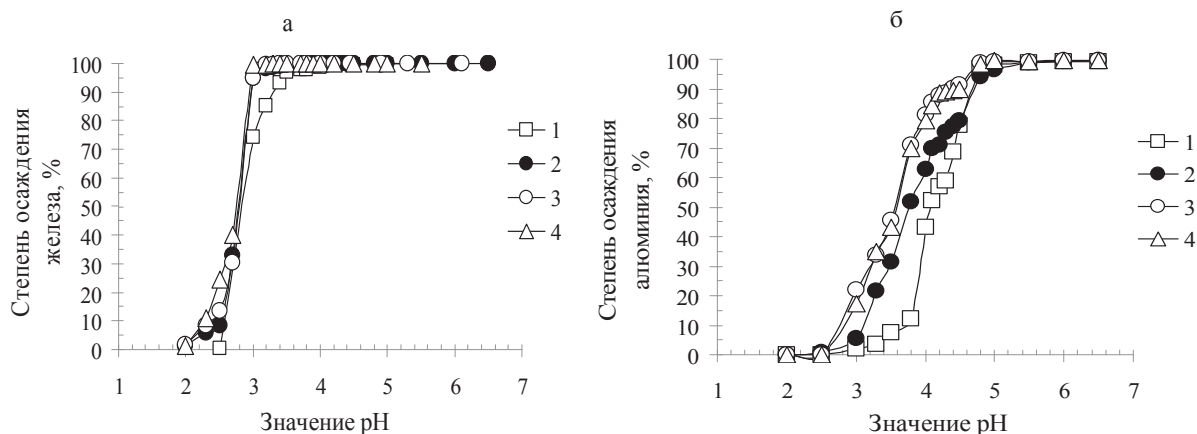
Исходя из химического состава продуктивных растворов нами принят наиболее простой и дешевый вариант схемы переработки растворов, предполагающий их очистку от железа и алюминия известковым молоком с выделением гидратного осадка и осаждение концентрата гидроокиси никеля щелочным реагентом. Заключительным этапом целесообразно осуществлять осаждение гидроокиси магния из маточных растворов осаждения никеля с целью предотвращения накопления солей магния в оборотных растворах.

Из технологии нейтрализации и очистки растворов суспензией известкового молока известно, что наиболее целесообразно проводить эту операцию при повышенных температурах: в данных случаях реакция протекает быстро и полно. Вместе с тем, известно также, что в зависимости от значения pH, при котором проводится железо- и алюми-

очистка, изменяется как количество примесей (а значит, и состав получаемого концентрата), так и степень извлечения никеля в черновой концентрат. Исходя из этих соображений раствор после выщелачивания нейтрализовывался известковым молоком при различных температурах до значений pH в интервале 2,5...6,5. В каждом случае фиксировалось время установления pH. Температура процесса варьировалась при каждом значении pH, составляя следующие значения, °C: 6, 20, 60, 80. Значение температуры в 6 °C выбрано с целью проверки возможности проведения процесса в зимнее время в условиях открытого участка кучного выщелачивания. Полученные нейтрализованные пульпы, в свою очередь, подвергались фильтрации, после чего отфильтрованный осадок промывался водой при массовом соотношении промывной воды к маточной влаге осадка на уровне 3:1. Фильтрат и маточный раствор промывки объединялись, после чего производился химический анализ элементов в объединенном растворе. На основании анализов раствора рассчитывались потери элементов с осадком. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость величины потерь никеля с осадком от pH на операции железоалюмоочистки при различных температурах процесса, °C: 6 (1), 20 (2), 60 (3), 80 (4)



**Рис. 3.** Зависимость степени осаждения железа (а) и алюминия (б) от pH на операции железоалюмоочистки при различных температурах процесса, °C: 6 (1), 20 (2), 60 (3), 80 (4)

По данным рисунка, иллюстрирующего зависимость потерь элементов с осадком от pH операции при различных температурах, очевидно, что рост температуры при условии постоянства значения pH приводит к резкому сокращению остаточного содержания примесей железа в растворе. В частности, при повышенных температурах полнота очистки от железа обеспечивается уже при pH=3,0, в то время как достижение аналогичных показателей при низких температурах требует повышения значения pH до 4,0...4,5. При этом начало осаждения железа наблюдается уже при pH=2,8...3,0 даже в условиях низких температур процесса. В то же время показатели очистки раствора от алюминия при равных значениях pH улучшаются незначительно с повышением температуры.

Показатели потерь никеля с осадком, напротив, значительно уменьшаются с повышением температуры процесса. Очевидно, что минимизировать потери можно при условии проведения процесса железоочистки при pH 3,0...3,5. В данной области pH для всех значений температур потери никеля практически не изменяются в зависимости от значения pH, не превышая 5 %.

Наименьшие значения потерь фиксируются при максимальной температуре 80 °C. При данной температуре процесса значения потерь никеля с осадком стабилизируются в более широком интервале pH, составляющем 3,0...4,0, и составляют не более 1...2 %.

Кроме того, проведение осаждения при высоких температурах (60...80 °C) приводит к сокращению времени взаимодействия с 2,5...2,8 до 1 ч сравнительно с экспериментами, проведенными при температурах 6...20 °C, что указывает на эффективность применения повышенных температур с целью снижения капитальных затрат на емкостное оборудование. Кроме того, выявлено, что применение повышенных температур позволяет снизить расход осадителя на 13...18 % в условиях достижения равновесного значения pH, что также экономически выгодно. Все это указывает на

необходимость максимального повышения температуры операции железоалюмоочистки.

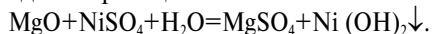
Из изложенного выше очевидна также целесообразность ограничения интервала pH операции железоалюмоочистки на уровне 3,0...4,5. Поэтому изучение процессов осаждения никелевого концентрата проводилось из фильтратов, полученных при железоалюмоочистке в области значений pH=3,0...4,5 с интервалом изменения pH на уровне 0,5. Температура варьировалась на уровнях, указанных выше.

Полученные образцы растворов с операции железоалюмоочистки, в свою очередь, подвергались нейтрализации при различных значениях pH и температуры с целью выявления оптимальных условий осаждения никелевого концентрата. Значения температуры задавались на уровне 20 и 60 °С. На основании рекомендаций литературных источников [1] можно предположить, что нижним пределом осаждения гидроокиси никеля является pH=7,0, в то время как верхний предел значений pH ограничен значением 9,0, при котором начинается осаждение гидроокиси марганца и магния, в результате чего возможно сильное разубоживание никелевого концентрата. Поэтому значения pH операции осаждения гидроокиси никеля варьировались в интервале 7,0...8,8.

Определенные трудности представлял собой выбор осадителя для проведения операции получения никелевого концентрата. Очевидно, что применение в качестве осадителей таких традиционных реагентов, как гидроокись натрия или сода, невозможно, т. к. это приводит к накоплению в схеме солей натрия, вывод которых из технологических вод чрезвычайно затруднен. Поэтому выбор был остановлен на суспензии жженой магнезии.

Выбор в качестве осадителя суспензии окиси магния обусловлен тем, что в схеме изначально должен быть предусмотрен узел очистки растворов от примесей магния. Таким образом, в условиях применения магнезимального молока отсутствует риск накопления магния в оборотных технологических растворах, что чрезвычайно важно в условиях технологической схемы, реализуемой на гидрометаллургическом заводе с небольшой производительностью.

Предполагается, что осаждение концентрата происходит по реакции



Результаты изучения процессов осаждения никелевого концентрата из растворов, очищенных от железа, приведены в таблице.

По результатам экспериментов выявлено, что проведение осаждения концентрата при 20 °С является неэффективным. В данных условиях приемлемой полнотой извлечения никеля в концентрат (свыше 90 %) можно добиться только в узком интервале pH, составляющем 8,5...8,7, что является технологически неприемлемым. В то же время, содержание никеля в концентрате не превышает 15 %, поскольку для достижения полноты осаждения при

низких температурах необходимо введение большого избытка осадителя, что приводит к падению качества концентрата за счет разбавления его магнезией.

Все это указывает на необходимость проведения процесса осаждения концентрата при повышенных температурах.

Осаждение химконцентрата при повышенной температуре протекает более эффективно, с достижением лучших показателей полноты осаждения, а также при резком повышении качества концентрата. При этом время взаимодействия изменяется незначительно – с 2,5 часов при 20 °С до 2 часов при 60 °С, что, вероятно, говорит о кинетических трудностях твердофазного взаимодействия.

Кроме того, выявлено, что для обеспечения стабильных показателей получения концентрата необходимо вести осаждение из растворов, которые подвергли предварительной железоалюмоочистке при повышенных температурах.

Так, при проведении процесса железоалюмоочистки при pH=3,5...4,0 и температуре 60 °С с последующим осаждением концентрата в интервале pH=8,0...8,5 при температуре 60 °С удастся стабильно получать продукт с содержанием никеля не менее 26 %. При этом выход никеля в концентрат из очищенного от железа и алюминия раствора составляет не менее 97 %. С учетом выявленных ранее потерь никеля на первой стадии осаждения на уровне от 1,5 до 5,0 % сквозное извлечение никеля из продуктивного раствора в концентрат будет колебаться от 95 до 92 % при изменении значений pH железоалюмоочистки от 3,5 до 4,0 соответственно.

Снижение в данных условиях pH железоалюмоочистки до 3,0 нецелесообразно, поскольку приводит как к резкому снижению показателей полноты осаждения никеля на стадии выделения химконцентрата (до 81...87 %), так и к значительному снижению качества концентрата, вероятно, по причине высокого содержания алюминия в маточнике первой стадии осаждения.

В то же время проведение обеих стадий осаждения при максимальной температуре (таблица), равной 80 °С, позволяет улучшить качество концентрата, по-видимому, в результате обеспечения максимальной полноты осаждения алюминия на первой стадии осаждения.

**Таблица.** Показатели операции осаждения товарного концентрата при температуре 60 °С в зависимости от pH операции и условий железоалюмоочистки, проведенной при 80 °С

| Значения pH операции осаждения товарного концентрата | Степень перехода никеля в концентрат/содержание полезного компонента в полученном продукте (в мас. %) при различных значениях pH предварительной операции осаждения алюминия и железа |             |             |             |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                                                      | 3,0                                                                                                                                                                                   | 3,5         | 4,0         | 4,5         |
| 7,0                                                  | 60,12/28,10                                                                                                                                                                           | 63,19/29,10 | 84,66/31,50 | 84,11/26,81 |
| 7,5                                                  | 66,16/28,41                                                                                                                                                                           | 97,54/28,90 | 97,54/30,82 | 94,36/25,10 |
| 8,0                                                  | 86,81/26,11                                                                                                                                                                           | 99,05/26,41 | 99,08/28,51 | 98,77/21,20 |
| 8,5                                                  | 97,24/25,04                                                                                                                                                                           | 99,38/26,15 | 99,69/27,82 | 99,51/20,51 |



УДК 665.72:665.637.7

## РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Е.В. Францина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет

E-mail: ns\_belinskaya@sibmail.com

На основе квантово-химических расчетов показана термодинамическая вероятность протекания химических реакций в процессе гидродепарафинизации дизельных топлив и предложен уровень формализации схемы превращений. Разработанная схема превращений стала основой кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив, позволяющей учесть влияние химического состава сырья на эффективность процесса.

### Ключевые слова:

Гидродепарафинизация, углеводороды, квантово-химические расчеты, термодинамика, математическое моделирование, дизельное топливо.

### Key words:

Hydrodewaxing, hydrocarbons, quantum-chemical calculations, thermodynamics, mathematical modeling, diesel fuel.

### Введение

Важнейшими задачами развития нефтеперерабатывающей промышленности на современном этапе являются:

- 1) вовлечение в переработку «тяжелых» нефтей с повышенным содержанием высококипящих фракций и остатков серы, смол и металлов;
- 2) увеличение глубины переработки нефти;
- 3) ужесточение экологических требований к качеству топлив;
- 4) обеспечение растущего спроса на высококачественные моторные топлива.

Жесткие требования к качеству моторных топлив (в первую очередь по содержанию серы, полициклических ароматических углеводородов) определяют необходимость совершенствования технологических процессов. В то же время климатические условия Российской Федерации обуславливают большую потребность в высококачественных низкотемпературных дизельных топливах, которая на сегодняшний день обеспечивается менее чем наполовину [1].

Важными низкотемпературными характеристиками дизельного топлива являются: температура помутнения, температура застывания, предельная температура фильтруемости.

В последние годы всё большее применение на НПЗ России находит процесс каталитической депарафинизации. Данный процесс предназначен для производства экологически чистого летнего и зимнего дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы и полиароматических углеводородов, соответствующих требованиям европейских стандартов к моторным топливам, а также с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В настоящее время в России потребность в зимнем и арктическом дизельных топливах составляет 40 % от общего объема производства. При этом в России недостаточно мощностей каталитической депарафинизации [2]. Кроме того, в соответствии с прогнозами Министерства энергетики РФ потре-

бление дизельного топлива будет постоянно увеличиваться: примерно на 2 % в год от суммарного выпуска [3].

Учитывая высокую потребность в высококачественных дизельных топливах, а также дефицит производственных мощностей, проблема повышения эффективности производства дизельных топлив с заданными характеристиками остается нерешенной не только в России, но и за рубежом и является актуальной [4].

Представляется возможным решение данной проблемы с привлечением метода математического моделирования, зарекомендовавшего себя как высокоэффективный инструмент в решении разнообразных задач нефтепереработки и нефтехимии. С использованием данного метода возможно создание компьютерной моделирующей системы процесса депарафинизации и его оптимизация с целью увеличения ресурсоэффективности производства низкотемпературных дизельных топлив [5].

### Теоретические предпосылки для проведения исследований

Первоначальным этапом создания математического описания является составление схемы превращений углеводородов в ходе процесса. При этом от степени детализации химических превращений в значительной мере зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу, а также сложность математического описания и возможность компьютерной реализации. Поэтому с одной стороны схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса, а с другой — быть не слишком сложной и перегруженной большим набором реакций для ее математической и компьютерной реализации [6].

Таким образом, целью данной работы является разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе гидродепарафинизации дизельных топлив.

Процесс депарафинизации осуществляется на установке, сырьем которой помимо дизельных фракций является смесь атмосферного газойля с бензином висбрекинга и бензин-отгон установок гидроочистки. Установка позволяет вовлекать в производство дизельных топлив атмосферный газойль за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также облагораживать бензин висбрекинга, что дает возможность получить дополнительный объем сырья для установок каталитического риформинга и изомеризации. Материальный баланс установки депарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ» на 06.06.2012 представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Материальный баланс установки депарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ»

| Технологические потоки |                                    | Расход |        |
|------------------------|------------------------------------|--------|--------|
|                        |                                    | кг/ч   | % мас. |
| Поступило:             |                                    |        |        |
| 1                      | Сырье, в т. ч.                     | 202443 | 94,05  |
|                        | Прямогонная дизельная фракция      | 111760 | 51,92  |
|                        | Атмосферный газойль                | 90683  | 42,13  |
| 2                      | Свежий водородсодержащий газ (ВСГ) | 7408   | 3,44   |
| 3                      | Бензин-отгон гидроочисток          | 5409   | 2,51   |
| Всего:                 |                                    | 215260 | 100,00 |
| Получено:              |                                    |        |        |
| 1                      | Отдув ВСГ                          | 3061   | 1,42   |
| 2                      | Углеводородный газ                 | 9984   | 4,64   |
| 3                      | Легкий бензин                      | 7464   | 3,47   |
| 4                      | Стабильный бензин                  | 12543  | 5,83   |
| 5                      | Фракция 180–240 °С                 | 26737  | 12,42  |
| 6                      | Фракция 240–340 °С                 | 129591 | 60,20  |
| 7                      | Фракция выше 340 °С                | 16011  | 7,44   |
| 8                      | H <sub>2</sub> S                   | 1695   | 0,79   |
| Всего:                 |                                    | 207084 | 96,20  |
| Потери:                |                                    | 8176   | 3,80   |
| Итого:                 |                                    | 215260 | 100,00 |

Процесс проводят в трех реакторах: в первых двух (Р-1 и Р-2) протекает процесс гидроочистки, в третьем реакторе (Р-3) – процесс депарафинизации. Технологические условия процесса представлены в табл. 2.

В качестве катализатора гидроочистки применяется NiO–MoO<sub>3</sub>. В процессе депарафинизации используется CoO–MoO<sub>3</sub>-катализатор. Для осуществления реакций процесса депарафинизации в реакторы поступает водородсодержащий газ (ВСГ). Также для регулирования температуры процесса между реакторами подается охлаждающий квенч ВСГ. В результате процесса получают дизельную фракцию, бензин и углеводородный газ.

Сущность рассматриваемого процесса заключается в гидрировании сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений, полиароматических углеводородов и гидродепарафинизации углеводородов C<sub>10+</sub> с целью улучшения низкотемпературных свойств продуктов [7].

Согласно материальному балансу установки гидродепарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ» реакционный поток состоит из множества

компонентов, таких как n-алканы C<sub>1</sub>–C<sub>27</sub>, алкены, изоалканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, в том числе моно-, ди- и триароматические. При этом превращения данных углеводородов в процессах гидрирования-дегидрирования, изомеризации и циклизации, крекинга имеют разнонаправленный и многоступенчатый характер. Нормальные алканы изомеризуются в изоалканы, те и другие могут циклизироваться в циклоалканы. Алкены гидрируются в алканы. Моноароматические углеводороды гидрируются в циклоалканы, диароматические в моноароматические, триароматические в диароматические. При этом имеет место крекинг алкенов и полиароматики. Также экспериментальные данные показывают, что наиболее активно превращаются алкены и ароматические углеводороды, гидрируясь в алканы и циклоалканы.

**Таблица 2.** Основные параметры технологического режима процесса депарафинизации

| Технологические параметры                          | Значение |
|----------------------------------------------------|----------|
| 1. Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч                 | 238      |
| 2. Расход свежего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч          | 42560    |
| 3. Расход циркулирующего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч   | 87190    |
| 4. Объемная скорость по Р-1 и Р-2, ч <sup>-1</sup> | 0,65     |
| 5. Объемная скорость по Р-3, ч <sup>-1</sup>       | 2,25     |
| 6. Температура на входе в Р-1, °С                  | 322      |
| 7. Температура на выходе Р-1, °С                   | 339      |
| 8. Температура на входе в Р-2, °С                  | 339      |
| 9. Температура на выходе Р-2, °С                   | 348      |
| 10. Температура на входе в Р-3, °С                 | 346      |
| 11. Температура на выходе Р-3, °С                  | 350      |
| 12. Давление на входе:                             |          |
| Р-1, МПа                                           | 7,80     |
| Р-2, МПа                                           | 7,40     |
| Р-3, МПа                                           | 6,90     |
| 13. Отдув ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч                  | 10370    |
| 14. Кратность циркуляции:                          |          |
| Р-1, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>               | 368      |
| Р-2, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>               | 428      |
| Р-3, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>               | 458      |

Исходными данными для моделирования процесса гидродепарафинизации помимо технологических режимов и материального баланса являются экспериментальные данные по составу сырья и продукта с промышленной установки, представленные в табл. 3.

**Таблица 3.** Состав сырья и продукта процесса депарафинизации

| Группа компонентов                      | Сырье, % мас. | Изомеризат, % мас. |
|-----------------------------------------|---------------|--------------------|
| Алканы C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>  | 0,56          | 3,05               |
| Алканы C <sub>12</sub> –C <sub>27</sub> | 14,25         | 9,22               |
| Алкены                                  | 4,69          | 1,74               |
| Изоалканы + циклоалканы                 | 49,80         | 63,43              |
| Моноароматические                       | 19,66         | 20,99              |
| Диароматические                         | 10,13         | 1,47               |
| Триароматические                        | 0,91          | 0,10               |
| Сумма                                   | 100,00        | 100,00             |



Таким образом, на основании имеющихся теоретических представлений о химизме и механизме процесса гидродепарафинизации смеси бензина висбрекинга и атмосферного газойля, а также анализа экспериментальных данных с установки был составлен полный список возможных реакций процесса гидродепарафинизации, который включает: гидрирование алкенов в алканы, гидрокрекинг алканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизация алкенов, изомеризация алканов  $C_{12}-C_{27}$ , гидрокрекинг изоалканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизация изоалканов, гидрирование моноароматических углеводородов, гидрирование диароматических углеводородов, образование коксогенных структур. Как было указано выше, адекватность разрабатываемой модели зависит от степени детализации схемы превращений, при этом модель должна быть чувствительна к составу перерабатываемого сырья. Лишь в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью. Поэтому для упрощения математического описания и сохранения при этом прогнозирующей способности компоненты сырья и продукта были объединены в группы по принадлежности к определенному классу углеводородов и реакционной способности: алкены, алканы с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 11, алканы с числом атомов углерода от 12 до 27, изоалканы с числом атомов углерода от 12 до 27, изоалканы с числом атомов углерода от 4 до 11, циклоалканы, моноароматические углеводороды, диароматические углеводороды, коксогенные структуры (коронен), водород. Согласно экспериментальным данным, содержание триароматических углеводородов в сырье и продуктах незначительно и составляет менее 1 мас. %, поэтому их решено не выделять в отдельный компонент в схеме превращений, а содержание учитывать суммарно с диароматическими углеводородами.

#### Экспериментальная часть

После составления списка химических превращений, протекающих в процессе депарафинизации, был проведен их термодинамический анализ. Термодинамический анализ химических реакций помогает выяснить необходимые условия получения целевого продукта, позволяет установить возможность протекания тех или иных реакций, а также направление их протекания. Данный анализ возможен при наличии достаточно полной информации о термодинамических свойствах реагирующих веществ.

В настоящее время для предсказания молекулярных свойств химических систем широко применяются методы молекулярно-механического и квантово-химического (полуэмпирического и неэмпирического) моделирования. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов, таких как колебательные и вращательные движения атомов, конфигурация электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей и др.

Данные методы позволяют на основе расчетов электронной структуры молекул, путем решения уравнения Шредингера, предсказать такие молекулярные свойства химических систем, как энергия, структура, спектральные характеристики, термодинамические параметры, параметры ядерного магнитного резонанса и т. д. [8].

Для оценки термодинамических функций реакции процесса депарафинизации были применены квантово-химические методы расчета. Расчеты проводились с использованием программного продукта Gaussian. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView. В качестве метода расчета выбран неэмпирический метод DFT – Density Functional Theory (теория функционала плотности). Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3–21G.

Главное преимущество выбранного метода перед другими неэмпирическими методами заключается в том, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т. е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются друг от друга в результате взаимодействия. Также преимуществом неэмпирических методов перед полуэмпирическими является более высокая точность расчетов без каких-либо ограничений [8].

Вероятность протекания реакций при технологических условиях процесса (температура 350 °C и давление 6,9 МПа) была оценена по значению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  (табл. 4).

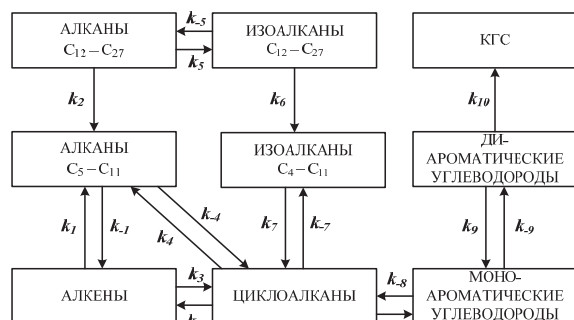
**Таблица 4.** Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе гидродепарафинизации (при  $T=350$  °C,  $P=6,9$  МПа)

| Реакция                                                           | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S$ ,<br>кДж/моль·К | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1. Гидрирование алкенов в алканы                                  | -145,11                  | -143,36                    | -52,22                   |
| 2. Гидрокрекинг алканов $C_{12}-C_{27}$                           | -63,17                   | 30,88                      | -83,18                   |
| 3. Циклизация алкенов                                             | -83,43                   | -65,56                     | -40,95                   |
| 4. Гидрокрекинг циклоалканов с образованием алканов $C_5-C_{11}$  | -61,71                   | -77,07                     | -11,77                   |
| 5. Изомеризация алканов $C_{12}-C_{27}$                           | 5,74                     | -6,33                      | 9,84                     |
| 6. Гидрокрекинг изоалканов $C_{12}-C_{27}$                        | -61,68                   | 25,38                      | -78,22                   |
| 7. Циклизация изоалканов $C_4-C_{11}$ в циклоалканы               | 53,18                    | 100,08                     | -11,68                   |
| 8. Дегидрирование циклоалканов в моноароматические углеводороды   | 242,83                   | 424,92                     | -32,52                   |
| 9. Гидрирование диароматических углеводородов в моноароматические | -48,31                   | 25,98                      | -65,14                   |
| 10. Образование коксогенных структур (КГС)                        | 87,89                    | 525,93                     | -252,92                  |

Исходя из условия обратимости реакций ( $-70 \leq \Delta G \leq +70$  кДж/моль [9]) реакции гидрирования алкенов в алканы, циклизации алкенов, гидрокрекинга циклоалканов с образованием алканов  $C_5-C_{11}$ , изомеризации алканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизации изоалканов, дегидрирования циклоалканов в моноароматические углеводороды, гидрирования диароматических углеводородов в моноароматические идут как в прямом, так и в обратном направлении. Тогда как реакции гидрокрекинга алканов  $C_{12}-C_{27}$ , гидрокрекинга изоалканов  $C_{12}-C_{27}$ , образования КГС являются необратимыми.

Значение изменения энергии Гиббса в ходе реакций гидрокрекинга циклоалканов с образованием алканов  $C_5-C_{11}$ , изомеризации алканов  $C_{12}-C_{27}$  и циклизации изоалканов  $C_4-C_{11}$  позволяет сделать вывод, что данные реакции являются равновесными.

На основании проведенных термодинамических расчетов была составлена следующая схема превращений (рисунок).



**Рисунок.** Формализованная схема превращений в процессе гидродепарафинизации:  $k_j$  – константа скорости прямой химической реакции;  $k_{-j}$  – константа скорости обратной химической реакции

Согласно разработанной схеме превращений кинетическая модель процесса гидродепарафинизации запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{Алкены}}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}}{d\tau} = W_1 - W_{-1} + W_2 + W_4 - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}}}{d\tau} = -W_2 - W_5 + W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{Изоалканы } C_4-C_{11}}}{d\tau} = W_6 - W_7 + W_{-7} \\ \frac{dC_{\text{Циклоалканы}}}{d\tau} = \\ = W_3 - W_{-3} - W_4 + W_{-4} + W_7 - W_{-7} - W_8 + W_{-8} \\ \frac{dC_{\text{Моноаром}}}{d\tau} = W_8 - W_{-8} + 2 \cdot W_9 - 2 \cdot W_{-9} \\ \frac{dC_{\text{Диаром.}}}{d\tau} = -W_9 + W_{-9} - 12 \cdot W_{10} \\ \frac{dC_{\text{КГС}}}{d\tau} = 5 \cdot W_{10} \\ \frac{dC_{\text{Водород}}}{d\tau} = \\ = -W_1 + W_{-1} - W_2 - W_4 + W_{-4} + W_7 - \\ - W_{-7} - 3 \cdot W_8 + 3 \cdot W_{-8} - W_9 + W_{-9} - 18 \cdot W_{10} \end{cases}$$

где  $dC_i$  – изменение концентрации соответствующей  $i$ -й группы углеводородов (алкены, алканы  $C_5-C_{11}$ , алканы  $C_{12}-C_{27}$  и т. д.);  $\tau$  – время контакта, ч;  $W_j$  – скорость прямой химической реакции, моль/л·с;  $W_{-j}$  – скорость обратной химической реакции, моль/л·с

**Таблица 5.** Выражения скоростей реакций процесса депарафинизации

| Реакция                                                           | Выражение для скорости реакции                                  |                                                             |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|                                                                   | Прямой реакции                                                  | Обратной реакции                                            |
| 1. Гидрирование алкенов в алканы                                  | $W_1 = k_1 C_{\text{Алкены}} C_{\text{Водород}}$                | $W_{-1} = k_{-1} C_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}$             |
| 2. Гидрокрекинг алканов $C_{12}-C_{27}$                           | $W_2 = k_2 C_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}} C_{\text{Водород}}$ | –                                                           |
| 3. Циклизация алкенов                                             | $W_3 = k_3 C_{\text{Алкены}}$                                   | $W_{-3} = k_{-3} C_{\text{Циклоалканы}}$                    |
| 4. Гидрокрекинг циклоалканов с образованием алканов $C_5-C_{11}$  | $W_4 = k_4 C_{\text{Циклоалканы}} C_{\text{Водород}}$           | $W_{-4} = k_{-4} C_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}$             |
| 5. Изомеризация алканов $C_{12}-C_{27}$                           | $W_5 = k_5 C_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}}$                    | $W_{-5} = k_{-5} C_{\text{Изоалканы } C_{12}-C_{27}}$       |
| 6. Гидрокрекинг изоалканов $C_{12}-C_{27}$                        | $W_6 = k_6 C_{\text{Изоалканы } C_{12}-C_{27}}$                 | –                                                           |
| 7. Циклизация изоалканов $C_4-C_{11}$ в циклоалканы               | $W_7 = k_7 C_{\text{Изоалканы } C_4-C_{11}}$                    | $W_{-7} = k_{-7} C_{\text{Циклоалканы}} C_{\text{Водород}}$ |
| 8. Дегидрирование циклоалканов в моноароматические углеводороды   | $W_8 = k_8 C_{\text{Циклоалканы}}$                              | $W_{-8} = k_{-8} C_{\text{Моноаром}} C_{\text{Водород}}$    |
| 9. Гидрирование диароматических углеводородов в моноароматические | $W_9 = k_9 C_{\text{Диаром}} C_{\text{Водород}}$                | $W_{-9} = k_{-9} C_{\text{Моноаром}}$                       |
| 10. Образование коксогенных структур (КГС)                        | $W_{10} = k_{10} C_{\text{Диаром}} C_{\text{Водород}}^8$        | –                                                           |

Начальные условия  $\tau=0$ ,  $C_i=C_{0i}$ , где  $i$  – соответствующая группа углеводородов.

Скорости реакций, входящие в кинетическую модель, были записаны согласно закону действующих масс (табл. 5).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы  $k_1-k_9$  и  $k_{-1}$ ,  $k_{-3}-k_{-8}$  являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для применения модели необходимо сначала провести оценку этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных, что и будет являться следующим этапом данной работы.

#### Выводы

1. Проведенные расчеты показали, что протекание всех реакций, входящих в схему превращений, термодинамически вероятно при технологических условиях проведения процесса депарафинизации.
2. Предложенный уровень формализации схемы превращений заключается в объединении компонентов в группы согласно их принадлежности к определенному классу углеводородов и реакционной способности. Выбранный уровень формализации схемы превращений не пе-

регружает математическое описание и в то же время позволяет учесть образование как целевых, так и побочных продуктов, а также отложение кокса на катализаторе.

#### Заключение

Составление формализованной схемы превращений и разработка на ее основе кинетической модели процесса является важнейшим этапом в создании математической модели, т. к. в ходе решения обратной кинетической задачи с применением программно реализованной кинетической модели определяются кинетические параметры, которые будут заложены в математическую модель, учитывающую физико-химические закономерности протекания процесса, позволяющую проводить прогнозные расчеты работы установки и рекомендовать оптимальные условия процесса с целью повышения ресурсоэффективности производства малосернистых низкосазыстающих дизельных топлив.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.V37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов  $C_{12}-C_{27}$  в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дружинин О.А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкосазыстающих дизельных топлив: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2009. – 21 с.
2. Митусов Т.Н., Хавкин В.А., Гуляев Л.А., Калинин М.В., Виноградов Н.Я. Современное состояние производства низкосазыстающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – С. 6–8.
3. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. Особенности гидрирования полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 5. – С. 23–27.
4. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов X Междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 13–16 ноября 2012. – Томск: Изд-во ТПУ. – С. 69–71.
5. Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С. 80–86.
6. Шнидорова Н.О., Долганова И.О., Долганов И.М., Кочегурова Е.А. Создание компьютерной моделирующей системы процесса алкилирования со схемой превращения различного уровня детализации // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 5. – С. 57–61.
7. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Ч. 1. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
8. Полешук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / пер. с англ. – 3-е изд. – М.: Химия, 1977. – 319 с.

Поступила 29.12.2012 г.

# Summaries

UDC 546.82:546.74:54-19:546.28:66.088:620.193

**Psakhye S.G., Lotkov A.I., Meysner L.L., Kudryashov A.N.,  
Meysner S.N., Abramova P.V., Galanov A.I., Korshunov A.V.**  
**CORROSION RESISTANCE OF NITINOL MODIFIED  
WITH SILICON IN BLOOD PLASMA**

Using the electrochemical methods the authors have studied the corrosion resistance of nitinol which surface is modified with silicon under ion implantation in blood plasma *in vitro*. It is shown that TiNi ion-beam processing results in formation of morphologically and structurally homogeneous thin surface layers. As a result of ultimate composition differentiation in a near surface layer the silicon containing layer (to 30 atom % of Si) is formed at a depth of 30...35 nm; external O-Ti (the ratio is closed to TiO<sub>2</sub>) and subsurface Ni-Si-Ti-O sublayers are formed. It is ascertained that in comparison with the machined samples of TiNi the potentials of TiNi-Si repassivation in saline solution and in blood plasma are close and amount to 0,9 V at average (sat. ch. s. e.) due to decrease of nickel content in surface layer and increase of its structural homogeneity. It is shown that the increase of corrosion resistance of TiNi modified with silicon displays itself in preventing alloy corrosion damage with the formation of pitting, spots and microcracks as well as in decreasing the rate of nickel ions release into solutions up to high positive potentials.

UDC 628.316

**Nazarenko O.B., Zarubina R.F.**  
**APPLICATION OF BADINSK ZEOLITE  
FOR PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTE WATERS**

The authors have studied the possibility of water purification from phosphates in dynamic conditions when using natural zeolite of Badinsk deposit as filtering load. The impact of filtration rate of phosphate test solution on the efficiency of water purification has been determined. The article introduces the discussion of mechanism for removing phosphates involving zeolite by the formation of poorly soluble compounds at interaction of calcium cations and phosphate anions.

UDC 661.832.321

**Vakhrushev V.V., Poylov V.Z., Kosvintsev O.K.**  
**REMOVAL OF SODIUM CHLORIDE FROM FLOAT  
CONCENTRATE KCL AT ULTRASONIC TREATMENT**

The authors have studied the process of ultrasonic treatment of a single crystal of calcium chloride float concentrate in saturated salt solutions KCl-H<sub>2</sub>O and KCl-NaCl-H<sub>2</sub>O. Using the electron microscopy method and X-ray analysis it was ascertained that the adsorbed and ingrown blocks of NaCl impurity is removed from the surface of KCl float concentrate crystals at ultrasonic exposure.

UDC 543.544.45

**Vetrova O.V., Burmetyeva M.S., Gavrilenko M.A.**  
**HUMIC ACIDS FIXATION ON THE SURFACE  
OF SILICA-GEL THROUGH THE LAYER  
OF POLYMETHYLENEGUANIDINE**

The authors have proposed the sorbent on the basis of humic acids faced on silica-gel through the interlayer of polyhexamethyleneguanidine and studied its sorption properties in relation to the main organic contaminants of aquatic media. The stability constants of complex formation were calculated and the efficiency of humic acids fixation through the amino-containing polymer was shown.

UDC 544.653.22

**Ustinova E.M., Kolpakova N.A.,  
Pshenichkin A.Ya., Ilyenok S.S.**  
**THE RESEARCH OF THE SURFACE OF GRAPHITE ELECTRODES  
WITH INDIUM AND PLATINUM DEPOSITS**

The authors have studied electrolytic deposits of indium, platinum and indium-platinum alloy by raster electron microscopy. It is shown that indium-platinum alloy on the surface of graphite electrode is represented by indium, platinum and chloride ions. It has been ascertained that platinum is not oxidized on the graphite electrode surface and it cannot be found out by raster electron microscopy. It is shown that maximums observed on current-voltage dependences are conditioned by indium selective electro-oxidation from intermetallic compound with platinum. In this case platinum remains on the graphite electrode surface and may be oxidized at 1 V potential.

UDC [544.3-971.2+542.913-977]:546.41'171

**Avramchik A.N., Chukhlomina L.N.,  
Maksimov Yu.M., Bolgaru K.A.**  
**SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS  
OF CALCIUM NITRIDE FROM ELEMENTS**

The authors have carried out the thermodynamic analysis of adiabatic temperatures ( $T_{ad}$ ) and interaction product composition in calcium-nitrogen system depending on nitrogen pressure and the amount of calcium nitride admixture doped into the original mixture. It is shown that  $T_{ad}$  is limited by calcium nitride dissociation. Pressure growth increases the design temperature suppressing dissociation. The dependences of combustion rate and nitrogen fixation by calcium on nitrogen pressure and the original calcium form (chip, granulas) have been studied experimentally. It was ascertained that calcium chip is more active original component than its granulas. The end product is formed in the form of bar at nitrogen pressure not less than 4 MPa at chip burning and 6 MPa at calcium granulas burning

UDC 546.34:546.664 + 66.022.51

**Isupov V.P., Eremina N.V., Bulina N.V.**  
**MECHANICAL ACTIVATION OF LITHIUM CARBONATE**

The authors have studied the change in structural-morphological and dispersed characteristics of lithium carbonate after its mechanical activation in planetary activator AGO-2. It is shown that the activation results in growth of solid body specific surface, decrease of crystal size and change of particle size distribution. The heating of mechanically activated lithium carbonate is attended by the decrease of reflexes width that indicates lithium carbonate crystallization. The data obtained are of great interest for understanding the processes of mechanochemical synthesis of complex lithium-containing oxides.

UDC 66.097

**Karakulov A.G., Sharova E.S., Ivanchina E.D.,  
Svarovsky A.Ya., Kulbov D.A.**  
**MONITORING OF CATALYTIC REFORMING UNIT  
FOR GASOLINES OF ACHINSK OIL REFINERY PLANT  
WHEN USING COMPUTER MODELING SYSTEM**

The authors have investigated the key performance indicators of industrial plant for gasoline catalytic reforming considering raw feed types, catalyst grade and technological features of production in different production cycles. The necessity of continuous monitoring of industrial plants using computer systems is shown. This allows making recommendations for operation modes optimization, thereby improving the efficiency of gasoline production.

UDC 66.028

**Faleev S.A., Zanin I.K., Ivanchina E.D., Sharova E.S., Prodan V.I.**  
**OPTIMIZATION OF HYDROGEN CHLORIDE FEEDING INTO REFORMING REACTORS CONSIDERING COKE ACCUMULATION OVER CATALYST**

The authors have studied in details the action of chloride containing compounds on activity and selectivity of gasoline reforming catalyst. The technique which considers simultaneous influence of various factors on chloride content over the catalyst was proposed. These factors are mole ratio of  $H_2O:HCl$ , coke accumulation, process temperature during raw cycle time.

UDC 546.162'14:544.344.2

**Ivlev S.I., Sobolev V.I., Shagalov V.V., Ostvald R.V., Zherin I.I.**  
**PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM POTASSIUM FLUORIDE-BROMINE TRIFLUORIDE**

The authors have studied experimentally the phase equilibria in the system potassium fluoride-bromine trifluoride in the range of concentrations from 0 to 0,7 of KF mole fractions and have formed the phase diagram corresponding to this part of the system. The dependence of potassium tetrafluorobromate solubility in bromine trifluoride on temperature was determined. The composition and temperature of eutectic in the range of phase diagram with low content of potassium fluoride were defined experimentally. By the results of thermogravimetric analysis of  $KBrF_4$  decomposition the authors have formed the phase diagram of the system  $KF-BrF_3$  in the range of high temperatures.

UDC 543.544.45

**Gavrilenko M.A., Filatova N.A., Burmetyeva M.S.**  
**SENSOR BASED ON NICKEL OXIDE FOR DETERMINING HYDROCARBONS IN THE AIR**

The authors have developed the sensor with semiconductor gas detectors based on nickel oxide for determining the concentration of air pollution components. The electric conductivity of the sensor obtained when varying the production conditions, temperature and the analytes nature was studied. The sensor was tested on model gas mixture and applied for determining hydrocarbons in the environment.

UDC 542.913:54.061

**Sobolev V.I., Radchenko V.B., Ivlev S.I., Ostvald R.V., Filimonov V.D., Zherin I.I.**  
**FLUOROHALOGENATES OF ALKALI AND ALKALI-EARTH METALS IN ORGANIC SYNTHESIS**

For the first time the reactions of interaction between tetrafluorobromates (III) of alkali and alkali-earth metals and arenediazonium tosylates, nitrobenzene and styrene were researched. The extremely high reactivity of tetrafluorobromates (III) of alkali and alkali-earth metals with mentioned organic compounds was found. The products of interaction were identified by a LC-MS method. Various brominated and less fluorinated moieties were found. This result makes promising further investigations of the properties of these compounds as organic synthesis reagents.

UDC 66.095.21.097:665.656.2

**Ibragimov A.A., Rakhimov M.N.**  
**THE IMPACT OF WATER IMPURITIES ON ISOMERIZATION OF N-HEXANE CATALYZED WITH SUPERACID IONIC LIQUID**

The authors have studied water impact on laws of formation of iso-components in isomerization of n-hexane on chloroaluminate ionic liquid. It was ascertained that water at certain concentration intensifies n-hexane isomerization mainly due to side cracking.

UDC 544.452.2

**Root L.O., Konovchuk T.V., Smorygina K.S.**  
**EFFECT OF ADMIXTURES OF SODIUM MOLYBDATE AND TUNGSTATE ON PHASE COMPOSITION OF COMBUSTION PRODUCTS OF ALUMINUM NANOPOWDER IN THE AIR**

The authors have studied the effect of sodium molybdate and tungstate admixtures on combustion products composition in aluminum nanopowder in the air. These salts admixtures increase absolute count of aluminum nitride phase in combustion products of mixtures with aluminum nanopowder only at their low content: 0,1..0,4 wt. %. Aluminum nitride absolute count in combustion products have grown by 36..37 % that may be used in the technique of producing aluminum nitride if the admixtures do not influence greatly on electrophysical properties of the end product or do not decline the mechanical characteristics of consolidated aluminum nitride. It was ascertained that the increase of aluminum nitride yield in combustion products of aluminum nanopowder mixtures with the mentioned admixtures is connected with their catalytic action and decrease of residual aluminum content in end products.

UDC 543.544.45

**Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G.**  
**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHROMATOGRAPHIC SORBENTS WITH GRAFTED LAYERS OF NICKEL ACETYLACETONATE**

Chelating packing chromatographic sorbents with grafted layers of nickel acetylacetonate were synthesized by series assembly on carrier surface through the silica gel chlorination stage. Their structural and chromatographic characteristics were studied by physicochemical methods. It was shown that the sorbents obtained may be applied in gas chromatography for separating light olefin, aromatic, saturated hydrocarbons as well as alcohols, aldehydes and ketones.

UDC 546.78

**Dyachenko A.N., Dugelny A.P., Kraydenko R.I., Chegrintsev S.N.**  
**TUNGSTEN PRESSURE LEACHING FROM TIN PRODUCTION WASTE BY SODIUM CARBONATE**

The authors have studied tungsten leaching from industrial waste discharge of Novosibirsk tin plant. Sodium carbonate ( $Na_2CO_3$ ) was the leaching agent. The maximum leaching degree was achieved in leaching autoclave at 225 °C, when mixing at 60 rev/min and the ratio T:L=1:5 for 6 hours. The general scheme of obtaining tungsten oxide from tungsten-containing dumps was proposed.

UDC 66.099.2

**Semakina O.K., Igasheva V.P., Shevchenko A.A.**  
**SORBENT OBTAINING BY EXTRUSION TECHNIQUE**

The authors have studied the possibilities of obtaining granulate sorbent from industrial wastes by extrusion technique for purifying used mineral oils. The sediments formed at artesian water aeration were used as wastes. Optimal mode of granulation with different binding liquids: carboxymethylcellulose, polyacrylamide and polyvinyl alcohol was selected. The authors have determined physical and mechanical properties of the granulas obtained before and after their thermal treatment: fractional composition, pore space, crush strength.

UDC 665.71:544.18

**Petrova A.A., Kirgina M.V., Ivanchina E.D., Maylin M.V.**  
**THE DEVELOPMENT OF TECHNIQUE FOR CALCULATING INDIVIDUAL HYDROCARBON OCTANE NUMBER APPLYING QUANTUM CHEMISTRY METHODS**

The article introduces the technique for calculating octane numbers of individual hydrocarbons in series of n-alkanes and 2-methylalkanes based on calculation of molecule dissociation energies using quantum chemistry methods. A set of octane numbers calculated by the developed technique was used for calculating octane numbers of mixing the base components of commercial gasolines.

UDC 66.01; 544.4

**Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Frantsina E.V.**  
**THE ANALYSIS OF OPTIMIZATION WAYS OF «REACTOR-REGENERATOR» SYSTEM OPERATION IN THE PROCESS OF MANUFACTURING LINEAR ALKYL BENZENES**

The carried out investigation on supporting the failure-free operation of «reactor-regenerator» system is the important stage in solving the problem of increasing the efficiency of manufacturing synthetic detergents. The authors have revealed the reasons resulting in operating troubles of HF-catalyst regeneration column. The article describes the failures influence on operation of the reactor of benzene alkylation with higher olefins. The optimization ways of reactor and column co-operation were proposed.

UDC 553.97+547.91

**Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preys Yu.I.**  
**THE FEATURES OF LIPID STRUCTURE IN HIGH AND LOWLAND PEATS IN THE SOUTH OF TOMSK REGION**

The authors have studied the lipid structure in the high and lowland peats formed in three bogs in the south of Tomsk region. The authors have determined the features of the molecular composition and distribution of hydrocarbons including n-alkanes, alkenes, mono-, bi-, tri- and tetracyclic aromatic structures, bi-, tri- and pentacyclic terpanes and terpenes as well as oxygen-organic compounds such as fatty acids, their ethers, n- and isoalkanones, tocopheroles, steroids, terpenoids, dibenzo- and benzonaphthophurans. On the strength of all the data obtained the most probable reasons of differences in the set and the number of separate organic compounds in the peats examined are the composition of peat-forming vegetation as well as water and water-mineral nutrition modes of bogs.

UDC 665.658.62

**Krivtsova N.I., Ivanchina E.D., Zanin I.V., Landl Yu.I., Tataurshchikov A.A.**  
**KINETIC LAWS OF TURNING SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS AT HYDROREFINING OF OIL DIESEL FRACTION**

The authors have estimated the operating efficiency of two industrial catalysts of diesel fuel hydrorefining: domestic production, manufactured by Novokuybyshevsk plant of catalysts and the catalyst produced by French company Axens. Catalysts relative activity and the change of sulfur residual content in hydrogenation product depending on temperature were calculated. The values of rate constants and activation energy of turning sulfur-containing compounds on two types of catalysts were determined.

UDC 665.775: 665.6.033.28

**Krivtsov E.B., Karpov Yu.O., Golovko A.K.**  
**THE CHANGE IF THE STRUCTURE OF BITUMEN ASPHALTENES AND RESINS MOLECULES IN BAYAN-YORHAT DEPOSIT AT AQUATHERMOLYSIS THE**

The authors have carried out aquathermolysis of bitumen of Bayan-Yorhat deposit (Mongolia) under precritical and supercritical conditions. The article demonstrates the differences of liquid products material composition depending on thermolysis conditions. Structural-group parameters of average molecules of resins and asphaltenes in the original bitumen and the products of its aquathermolysis were calculated. The authors have determined the laws of changing the structures of high-molecular compounds (resins and asphaltenes) of bitumen in the processes.

UDC 666.972.162

**Debelova N.N., Gorlenko N.P., Nekhoroshev V.P., Sarkisov Yu.S., Zavyalova E.N., Zavyalov P.B.**  
**WATER REPELLING AGENT ON THE BASIS OF OXIDIZED ATACTIC POLYPROPYLENE**

The authors have proposed the hydrofobic protection of capillary porous building materials applying the atactic polypropylene.

UDC 541.64:547.759.32

**Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Melnik E.I., Zyabbarova E.B.**  
**INDENE COPOLYMERIZATION WITH DICYCLOPENTADIENE UNDER THE CATALYTIC SYSTEM (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl-TiCl<sub>4</sub>**

The authors have studied dicyclopentadiene copolymerization with indene in toluene solution under the catalytic system (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl-TiCl<sub>4</sub>. It has been ascertained that in this case the sequence copolymer is formed and dicyclopentadiene is more active monomer in the mixture. The conclusion is made that at dicyclopentadiene indene ratio 0,55:0,45 (it corresponds to azeotropic point on copolymer composition curve) the molecular weights of copolymers as well as heat generation in the system depend extremally on dicyclopentadiene content in copolymer.

UDC 541.183:544.653.2

**Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A.**  
**TEXTURE OF CARBONATE PRECURSORS OF COPPER ALUMINUM OXIDE SYSTEM OBTAINED FROM THE PRODUCTS OF NON-EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF COPPER AND ALUMINUM**

The authors have studied the texture of carbonate precursors of copper aluminum oxide system obtained from the products of electrolysis of metallic copper and aluminum under alternating current with density of 0,5...2,5 A/cm<sup>2</sup>. It was ascertained that carbonate precursors obtained at the given current density values possess mainly the mesoporous structure in spite of the dependence of porous structure characteristics on current density. Temperature intervals of decomposition processes of the main carbonates correlate with literature data.

UDC 541.64:66.095.261.4

**Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Melnik E.I., Ogorodnikov V.D.**  
**THE RESEARCH OF DICYCLOPENTADIENE POLYMERIZATION WITH CATALYTIC SYSTEMS BASED ON TiCl<sub>4</sub>**

The authors have studied the laws of dicyclopentadiene polymerization under TiCl<sub>4</sub> and catalytic system AlEt<sub>3</sub>Cl-TiCl<sub>4</sub> in toluene solution. It has been ascertained that heat generation at dicyclopentadiene polymerization under TiCl<sub>4</sub> is determined by thermal effects of polymerization and salvation of catalyst. The method of monomer batching into reactor influences considerably on the reaction under the catalytic system AlEt<sub>3</sub>Cl-TiCl<sub>4</sub>. It is shown that the effective value of the observed rate constant of dicyclopentadiene polymerization as well as heat generation in the system depend extremally on the catalytic complex content. The formed microstructures in polymer chain were found out to be conditioned by addition of a monomer new molecule by one of double bonds. A part of microstructures formed in metathesis depends both on the method of batching monomer into reactor and on component ratio in the catalytic system.

UDC 543.552.054.1

**Slepchenko G.B., Pichugina V.M., Cherempey E.G., Shchukina T.I.**  
**THE CONTROL OVER HEXAVALENT CHROMIUM IN TUMOR CELLS BY THE METHOD OF ADSORPTIVE CATHODIC VOLTAMMETRY**

The authors have selected the conditions for voltammetric determination of hexavalent chromium on graphite electrodes using diphenylcarbazine by the method of adsorptive cathodic voltammetry. The voltammetric procedure for controlling tumor cells for hexavalent chromium content was developed and certified metrologically.

UDC 547.62+54.41

**Nguyen Kh.M., Chaikovskiy V.K.**  
**SYNTHESIS OF N, N-DIIODODERIVATES OF 5,5-DIETHYLBARBITURIC ACID AND THE RESEARCH OF THEIR IODINATING PROPERTIES**

The authors have proposed the technique for synthesizing N,N-diiodo- and N,N-diiododerivates of 5,5-diethylbarbituric acid and studied the properties of N,N-diiodo-5,5-diethylbarbituric acid in aro-



matic compounds iodination. It was shown that new iodinating systems based on N, N-diiodo-5,5-diethylbarbituric acid are efficient at aromatic compounds iodination both with electron-donor and electron-acceptor substituents.

UDC 668.819.5

**Samigulina L.A., Velichko A.V., Pavlovich L.B.**  
**SYNTHESIS OF METAL PHTHALOCYANINES WITH DIFFERENT COMPLEXING AGENTS**

The authors have carried out the researches of the influence of metal-complexing agents salts on synthesis of copper and cobalt phthalocyanines by the method of IR-spectroscopy and derivatographic analysis. The selection of synthesis complexing agents is substantiated. The researches allowed developing the resource saving technological process, proving the use of technogenic waste of phthalic anhydride production as raw material for obtaining molecular nanostructures on the basis of metal phthalocyanines; determining the role of metal-complexing agents salts in the synthesis of cobalt and copper phthalocyanines by the method of IR-spectroscopy and derivatographic analysis.

UDC 66.061.3:669.2/.8

**Alenichev V.M., Umansky A.B., Klyushnikov A.M.**  
**THE DEVELOPMENT OF HEAP LEACHING TECHNIQUE FOR OXIDIZED NICKEL ORES OF URAL DEPOSITS**

The authors have studied the laws of nickel percolation leaching from different types of Ural oxidized ores. The possibility of these ores

processing by heap leaching method with sulfuric acid solutions  $50...100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  is shown. The authors proposed the flow sheet of processing the obtained product solutions assuming precipitation of nickel hydroxide concentrate from solutions preliminary purified from the impurities by the method of hydrolytic precipitation. It was ascertained that the implementation of this technique allows obtaining the concentrate with nickel content of 26...30 % at nickel recovery from solution to concentrate on the level of 92...98 %.

UDC 66.011

**Belinskaya N.S., Silko G.Yu., Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D.**  
**THE DEVELOPMENT OF FORMALIZED SCHEME FOR HYDROCARBONS TRANSFORMATION AND KINETIC MODEL OF DIESEL FUELS HYDRODEWAXING**

Based on quantum-chemical calculations thermodynamic probability of chemical reactions at diesel fuels hydrodewaxing is shown and the level of formalization of transformation procedure is proposed. The developed transformation procedure became the base for kinetic model of diesel fuels hydrodewaxing which allows considering the influence of raw material chemical composition on process efficiency.

# Сведения об авторах

**Абрамова Полина Владимировна**, аспирант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: polya.bozhcko@yandex.ru. Область научных интересов: электрохимические свойства и коррозионная устойчивость наноструктурированных металлов.

**Аврамчик Александр Николаевич**, 1953 г.р., науч. сотр. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Р.т. 49-22-94. E-mail: avran111@yandex.ru. Область научных интересов: металлотермические реакции, термодинамический анализ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений, сплавов, керамики.

**Аленичев Виктор Михайлович**, 1936 г.р., д-р техн. наук, профессор Института горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, член экспертного совета ВАК, действительный член АГН, член ученого совета ИГД Уральского отделения РАН. Р.т. 8-(908)-355-19-60. E-mail: alenichev@igduran.ru. Область научных интересов: внедрение геотехнологических методов добычи полезных ископаемых, развитие информационных технологий в области гидрометаллургических технологий.

**Балмашнов Михаил Александрович**, 1982 г.р., канд. техн. наук, ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов НИ ТПУ. E-mail: mihab@tpu.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

**Белинская Наталия Сергеевна**, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ns\_belinskaya@sibmail.com. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

**Болгару Константин Александрович**, 1984 г.р., аспирант кафедры технологии силикатов и наноматериалов Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 49-22-94. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru. Область научных интересов: нитриды, фундаментальные проблемы химической технологии, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

**Бондалетов Владимир Григорьевич**, 1957 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: bondaletovvg@mail.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика химических реакций, свойства полимеров, маркетинг химической промышленности.

**Булина Наталья Васильевна**, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Р.т. 8-(383)-336-38-32. E-mail: bulina@solid.nsc.ru. Область интересов: рентгенография.

**Бурметьева Мария Сергеевна**, лаборант лаборатории химической экологии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: mascha90@inbox.ru. Область научных интересов: сорбенты, хелатные комплексы, хроматография.

**Бурметьева Мария Сергеевна**, лаборант лаборатории химической экологии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-07-85. E-mail: mascha90@inbox.ru. Область научных интересов: сорбенты, хелатные комплексы, хроматография.

**Вахрушев Вячеслав Валерьевич**, 1988 г.р., аспирант кафедры технологии неорганических веществ Пермского национального исследовательского политехнического университета. Р.т. 8-(342)-239-16-44. E-mail: vahvv@rambler.ru. Область научных интересов: химическая технология минеральных удобрений.

**Величко Александр Васильевич**, 1958 г.р., канд. хим. наук, докторант кафедры теплофизики и промэкологии ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк. Р.т. 8-(384-3)-53-78-02. E-mail: dere58@bk.ru. Область научных интересов: химия и технология металлокомплексов фталоцианина.

**Ветрова Ольга Викторовна**, аспирант Института мониторинга климатических и экологических систем Томского научного центра Сибирского отделения РАН. E-mail: dce@mail.ru. Область научных интересов: гуминовые кислоты, хроматография.

**Гавриленко Михаил Алексеевич**, 1971 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 33-37-23. E-mail: dce@mail.ru. Область научных интересов: сорбенты, хелатные комплексы, хроматография.

**Галанов Андрей Иванович**, 1970 г.р., канд. хим. наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: galanov@tpu.ru. Область научных интересов: дисперсные системы, нанопорошки металлов, получение наноструктурированных композиционных материалов.

**Головко Анатолий Кузьмич**, 1947 г.р., д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-51. E-mail: golovko@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: состав и свойства нефтяных компонентов, структура молекул смол и асфальтенов, закономерности превращения нефтяных компонентов в процессах переработки, способы переработки тяжелого углеводородного сырья.

**Горленко Николай Петрович**, 1952 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры химии химико-технологического факультета Сургутского государственного университета. Р.т. 8-(346-2)-76-30-86. E-mail: gorlen52@mail.ru. Область научных интересов: исследование процессов структурообразования в дисперсных системах.

**Дебелова Наталья Николаевна**, 1966 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры производственного менеджмента факультета экономики и менеджмента Томского государственного архитектурно-строительного университета. Р.т. 47-29-01. E-mail: maskevichn72@mail.ru. Область научных интересов: гидрофобная защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделий с применением электрохимических методов.

**Долганов Игорь Михайлович**, 1987 г.р., инженер Проектно-конструкторского института ТПУ. Р.т. 56-37-35. E-mail: dolganovim@sibmail.com. Область научных интересов: моделирование процессов переработки углеводородного сырья.

**Долганова Ирэна Олеговна**, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: dolganovaio@sibmail.com. Область научных интересов: моделирование процессов переработки углеводородного сырья.

**Дугельный Александр Петрович**, 1952 г.р., генеральный директор ОАО «Новосибирский оловянный комбинат». Р.т. 8-(383)-349-10-00. E-mail: email@nok.ru. Область научных интересов: оловянная промышленность.

**Дьяченко Александр Николаевич**, 1977 г.р., д-р техн. наук, заведующий кафедрой химической технологии редких рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 70-17-77, доб. 2274. E-mail: atom@tpu.ru. Область научных интересов: химия и технология неорганических фторидов.

**Еремينا Наталия Владимировна**, канд. хим. наук, мл. науч. сотр. Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Р.т. 8-(383)-336-38-37. E-mail: eremina@solid.nsc.ru. Область интересов: механохимия.

**Жерин Иван Игнатьевич**, 1955 г.р., д-р хим. наук, профессор кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-91-40. E-mail: gerinii@tpu.ru. Область научных интересов: физическая химия, химия и технология редких элементов, фториды галогенов.

**Завьялов Павел Борисович**, 1992 г.р., студент кафедры электроэнергетических систем Энергетического института ТПУ. Р.т. 75-29-16. E-mail: pavel\_223@mail.ru. Область научных интересов: гидрофобная защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделий с применением электрохимических методов.

**Завьялова Елена Николаевна**, 1966 г.р., ст. преподаватель кафедры информационного обеспечения инновационной деятельности факультета инновационных технологий Томского государственного университета. Р.т. 75-29-16. E-mail: zavyalova.elena@bk.ru. Область научных интересов: гидрофобная защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделий с применением электрохимических методов.

**Занин Игорь Константинович**, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, начальник установки гидроочистки ЛГ-24/7 завода ООО «КИ-НЕФ», г. Кириши Ленинградской области. Р.т. 8-813-689-73-19. E-mail: zanin\_i\_k@kinef.ru. Область научных интересов: процессы нефтепереработки и нефтехимии.

**Зарубина Раиса Федоровна**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидроэкологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 42-61-67. E-mail: gige\_ignd@mail.ru. Область научных интересов: анализ и улучшение качества природных вод.

**Зяббарова Евгения Борисовна**, магистрант кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: toos@toos.chtd.tpu.ru. Область научных интересов: синтез нефтеполимерных смол, кинетика реакций винильных мономеров.

**Ибрагимов Азамат Айдарович**, 1988 г.р., аспирант, ассистент кафедры «Нефтехимия и химическая технология» Уфимского государственного нефтяного технического университета. Р.т. 8-(347)-243-16-55. E-mail: petrol1988@list.ru. Область научных интересов: катализ, ионные жидкости, переработка легкого углеводородного сырья.

**Иванчина Эмилия Дмитриевна**, д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ied@zmail.ru. Область научных интересов: математическое моделирование и системный анализ процессов переработки углеводородного сырья, моделирование процессов, протекающих на поверхности Pt-катализаторов.

**Ивашкина Елена Николаевна**, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: ivashkinaen@rambler.ru. Область научных интересов: промышленный катализ, моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

**Ивлев Сергей Иванович**, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-00. E-mail: ivlev@tpu.ru. Область научных интересов: координационная химия, неорганические фториды, квантово-химические расчёты.

**Игашева Варвара Петровна**, магистрант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-19. E-mail: varyuscha\_88@mail.ru. Область научных интересов: гранулирование тонкодисперсных материалов.

**Ильенок Сергей Сергеевич**, 1986 г.р., ассистент кафедры гидроэкологии и геохимии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 41-89-10. E-mail: ilenokss@rambler.ru. Область научных интересов: геохимия углей, формы нахождения элементов в углях, минералогия, электронная микроскопия.

**Исупов Виталий Петрович**, 1950 г.р., д-р хим. наук, заведующий лабораторией Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Р.т. 8-(383)-336-38-37. E-mail: isupov@solid.nsc.ru. Область интересов: механохимия.

**Каракулов Анатолий Геннадьевич**, 1986 г.р., инженер производственного отдела ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» (ОАО «АНПЗ ВНК»). Р.т. 8-(391-59)-5-33-10. E-mail: anatoleast@mail.ru. Область научных интересов: технологическое проектирование и математическое моделирование каталитического риформинга углеводородов бензиновой фракции.

**Карпов Юрий Олегович**, 1989 г.р., аспирант лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-10-20. E-mail: najika@sibmail.com. Область научных интересов: процессы обессеривания тяжелого углеводородного сырья, модификация тяжелого углеводородного сырья на различных этапах переработки.

**Киргина Мария Владимировна**, аспирант кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: mkirgina@gmail.com. Область научных интересов: нефтепереработка и нефтехимия, компьютерные моделирующие системы, процессы компаундирования моторных топлив.

**Клюшников Антон Михайлович**, 1984 г.р., аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых горно-механического факультета Института горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург. Р.т. 8-(950)-651-09-25. E-mail: kl-anton-mih@yandex.ru. Область научных интересов: математическое моделирование химико-технологических процессов.

**Колпакова Нина Александровна**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: nak@tpu.ru. Область научных интересов: теоретическая и прикладная электрохимия, электрохимические методы изучения бинарных сплавов.

**Коновчук Татьяна Владимировна**, аспирант, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: konochnik2008@mail.ru. Область научных интересов: каталитическое действие нанопорошков, физико-химические свойства нанопорошков.

**Коробочкин Валерий Васильевич**, 1951 г.р., д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-39-82. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

**Коршунов Андрей Владимирович**, 1970 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: korshunov@tpu.ru. Область научных интересов: дисперсные системы, нанопорошки металлов, наноструктурированные функциональные материалы, физико-химические закономерности протекания гетерогенных процессов.

**Косвинцев Олег Константинович**, 1963 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии и экологии Безрезниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета. Р.т. 8-(342)-237-21-10. E-mail: kosvintsev@bf.pstu.ac.ru. Область научных интересов: химическая технология минеральных удобрений и солей.

**Крайденко Роман Иванович**, 1983 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии редких рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 70-17-77, доб. 2282. E-mail: kraydenko@tpu.ru. Область научных интересов: получение цветных и редких металлов из минерального и техногенного сырья.

**Кривцов Евгений Борисович**, 1983 г.р., канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-10-20. E-mail: john@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: процессы глубокого обессеривания дистиллятных фракций нефти; переработка углеводородного сырья, обогащенного смолисто-асфальтеновыми компонентами; изучение строения и реакционной способности нефтяных высокомолекулярных соединений.

**Кривцова Надежда Игоревна**, канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: krivtcova@tpu.ru. Область научных интересов: сорбционная очистка сточных вод от нефтяных примесей, математическое моделирование химико-

технологических процессов, каталитическая гидроочистка топлива.

**Кудряшов Андрей Николаевич**, 1970 г.р., директор ООО «Ангиолайн», г. Новосибирск. Р.т. 8-(383)-306-17-93. E-mail: kudryashovan@gmail.ru. Область научных интересов: производство изделий медицинской техники, средств измерений, оптических приборов и аппаратуры.

**Кульбов Дмитрий Александрович**, 1980 г.р., инженер производственного отдела ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод Восточной нефтяной компании» (ОАО «АНПЗ ВНК»). Р.т. 8-(391-59)-5-33-10. E-mail: anatoleast@mail.ru. Область научных интересов: производственные процессы нефтеперерабатывающей промышленности.

**Ландль Юлия Ивановна**, аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: afanasjevay@ibmail.com. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

**Лотков Александр Иванович**, 1945 г.р., д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы, зам. директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-26-96. E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физическая природа и механизмы фазовых превращений в упорядочивающихся сплавах и интерметаллидах, влияние интенсивной пластической деформации на механизм фрагментации зёрненной структуры в сплавах, модифицирование поверхностных слоев сплавов методами электронно-ионно-плазменных технологий.

**Ляпков Алексей Алексеевич**, 1958 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: alex@toos.chtd.tpu.ru. Область научных интересов: катионная полимеризация и сополимеризация винильных соединений, математическое моделирование химико-технологических процессов.

**Майлин Максим Викторович**, 1992 г.р., студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: maylin\_max@mail.ru. Область научных интересов: математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов.

**Максимов Юрий Михайлович**, 1939 г.р., д-р техн. наук, руководитель отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. Р.т. 49-27-02. E-mail: combustion2005@yandex.ru. Область научных интересов: структурная макрокинетика, горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

**Мейснер Людмила Леонидовна**, д-р физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-89. E-mail: llm@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, структурные фазовые превращения, модификация поверхности и покрытий с использованием ионных и электронных пучков, структура и свойства сплавов на основе никелида титана, проблемы биосовместимости металлических материалов.

**Мейснер Станислав Николаевич**, 1986 г.р., канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Института физики прочности и материала-



- ловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 28-69-96. E-mail: msn@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: структура и свойства сплавов на основе никелида титана, структурные и фазовые превращения, модифицирование поверхности с использованием ионных и электронных пучков.
- Мельник Елена Ивановна**, ассистент кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-35-84. E-mail: iopova@tpu.ru. Область научных интересов: каталитический синтез нефтеполимерных смол, маркетинг химической промышленности.
- Назаренко Ольга Брониславовна**, д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. Р.т. 56-37-84. E-mail: olganaz@tpu.ru. Область научных интересов: очистка воды на природных сорбентах, физико-химические свойства нанопорошков.
- Нгуен Хай Минь**, 1986 г.р., аспирант кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: nguynhaiminh0906@yahoo.com. Область научных интересов: синтез и свойства органических соединений иода.
- Нехорошев Виктор Петрович**, 1947 г.р., д-р техн. наук, декан химико-технологического факультета, профессор кафедры химии Сургутского государственного университета. Р.т. 8-(346-2)-76-30-86. E-mail: nvp.atact@mail.ru. Область научных интересов: исследование химического взаимодействия окисленного атактического полипропилена с наполнителем, битумом, каучуками и полиизобутиленом, модификация окисленного атактического полипропилена.
- Огородников Владимир Данилович**, 1948 г.р., канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-22-87. Область научных интересов: ЯМР-спектроскопия органических и высокомолекулярных соединений, кинетика химических реакций.
- Оствальд Роман Вячеславович**, 1980 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-00. E-mail: ostvald@tpu.ru. Область научных интересов: химия и технология фтора, фториды галогенов, комплексные соединения трифторида брома.
- Павлович Лариса Борисовна**, 1943 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры теплофизики и промэкологии ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк. Р.т. 8-(384-3)-53-78-02. E-mail: pavlovich@yandex.ru. Область научных интересов: каталитическая переработка техногенных материалов коксохимического производства.
- Пахнутова Евгения Андреевна**, аспирант кафедры органической химии химического факультета Томского государственного университета. Р.т. 42-39-44. E-mail: kirichenkozhenya160189@yandex.ru. Область научных интересов: синтез и свойства хелатосодержащих сорбентов для газовой хроматографии.
- Петрова Анастасия Андреевна**, аспирант кафедры химической технологии топлива Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: petrova-a@sibmail.com. Область научных интересов: физическая химия, нефтепереработка, процессы компаундирования моторных топлив, квантово-химические методы расчета.
- Пичугина Валентина Максимовна**, ст. науч. сотр. лаборатории микропримесей кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: microlab@tpu.ru. Область научных интересов: аналитическая химия, разработка и аттестация методик.
- Пойлов Владимир Зотович**, 1948 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ Пермского национального исследовательского политехнического университета. Р.т. 8-(342)-239-16-08. E-mail: poi-lov@pstu.ru. Область научных интересов: химическая технология минеральных удобрений и солей, синтез наноматериалов, синтез катализаторов.
- Преис Юлия Ивановна**, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. лаборатории геоинформационных технологий Института климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-23-52. E-mail: preisui@imces.ru. Область научных интересов: торфяные месторождения, стратиграфия, динамика и генезис болотных экосистем, палеоэкология и палеоклиматология.
- Продан Василий Иванович**, 1990 г.р., студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: r.stine@mail.ru. Область научных интересов: математическое моделирование и системный анализ процессов переработки углеводородного сырья, моделирование процессов, протекающих на поверхности Pt-катализаторов.
- Псахь Сергей Григорьевич**, 1952 г.р., д-р физ.-мат. наук, профессор, член-корр. РАН, директор Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-18-81. E-mail: sp@ispms.tsc.ru. Область научных интересов: методы дискретной механики и их применение для решения задач компьютерного конструирования новых материалов (метод клеточных автоматов, метод молекулярной динамики); разрушение хрупких материалов; формирование динамических дефектов и их роль в процессе деформации и разрушения гетерогенных материалов и структур; нелинейные эффекты в твердых телах при высокоэнергетическом воздействии.
- Пшеничкин Анатолий Яковлевич**, 1936 г.р., канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр., заведующий лабораторией геологии золота Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-36-06. E-mail: paya@tpu.ru. Область научных интересов: типоморфизм минералов золоторудных месторождений.
- Радченко Вячеслав Борисович**, 1986 г.р., аспирант кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. E-mail: slava\_x\_f@mail.ru. Область научных интересов: химия diaзониевых соединений.
- Рахимов Марат Наврузович**, 1958 г.р., д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», декан технологического факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета. Р.т. 8-(347)-235-40-74. E-mail: rmni@mail.ru. Область научных интересов: катализ, процессы переработки легкого углеводородного сырья (олигомеризация, изомеризация и т. д.), совершенствование процессов флотации и обогащения руд.
- Роот Людмила Олеговна**, канд. техн. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: tolbanova@tpu.ru. Область научных интересов: физико-химические свойства нанопорошков, химическое связывание азота воздуха.

**Самигулина Людмила Ахмадуловна**, 1953 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры техногенных и вторичных ресурсов ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк. Р.т. 8-(384-3)-53-78-02. E-mail: samigul53@mail.ru. Область научных интересов: технология переработки вторичных ресурсов.

**Саркисов Юрий Сергеевич**, 1952 г.р., д-р техн. наук, заведующий кафедрой химии Томского государственного архитектурно-строительного университета. Р.т. 47-29-01. Область научных интересов: исследование процессов структурообразования в дисперсных системах.

**Сваровский Александр Яковлевич**, 1938 г.р., д-р техн. наук, профессор кафедры «Машины и аппараты химических производств» Северского технологического института национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». Р.т. 8-(382-3)-78-01-73. E-mail: svarovskii1@rambler.ru. Область научных интересов: процессы и аппараты химической технологии, создание огнезащитных материалов для атомной энергетики и промышленности.

**Семакина Ольга Константиновна**, 1955 г.р., канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-19. E-mail: nataliya@tpu.ru. Область научных интересов: гранулирование тонкодисперсных материалов в жидкой среде, окатыванием и экструзией; поверхностные явления на границе раздела фаз.

**Серебренникова Ольга Викторовна**, д-р хим. наук, профессор кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ, заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-27. E-mail: ovs@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: органическая геохимия и нефтехимия, выявление закономерностей в составе, строении и распределении отдельных классов хемотропов в горючих ископаемых.

**Силко Галина Юрьевна**, магистрант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: silkogalina@sibmail.com. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

**Слепченко Галина Борисовна**, д-р хим. наук, научный руководитель лаборатории микропримесей кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: slepchenkogb@mail.ru. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимические методы контроля, разработка и аттестация методик.

**Слизов Юрий Геннадьевич**, 1953 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии, декан химического факультета Томского государственного университета, заслуженный химик РФ. Р.т. 42-39-44. E-mail: decan@xf.tsu.ru. Область научных интересов: газовая хроматография, хелатсодержащие сорбенты.

**Сморыгина Кристина Станиславовна**, магистрант кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-34-74. E-mail: kristina-smorygina@mail.ru. Область научных интересов: горение нанопорошка алюминия и его смесей, физико-химические свойства нанопорошков.

**Соболев Василий Игоревич**, 1989 г.р., аспирант кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ.

Р.т. 41-89-00. E-mail: sobolev1989@gmail.com. Область научных интересов: межгалоидные соединения фтора, фторорганическая химия.

**Стрельникова Евгения Борисовна**, канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск. Р.т. 49-19-62. E-mail: seb@ipc.tsc.ru. Область научных интересов: исследование класса кислородсодержащих соединений в объектах окружающей среды и ископаемых топливах.

**Татаурщиков Антон Андреевич**, 1990 г.р., студент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: fotoncat@yandex.ru. Область научных интересов: моделирование химико-технологических процессов переработки углеводородного сырья.

**Уманский Алексей Борисович**, 1982 г.р., канд. техн. наук Института горного дела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург. Р.т. 8-(908)-902-71-36. E-mail: pdwn1982@yandex.ru. Область научных интересов: разработка гидрометаллургических технологий переработки некондиционного сырья, математическое моделирование химико-технологических процессов.

**Усольцева Наталья Васильевна**, инженер кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. E-mail: usoltseva.nv@mail.ru. Область научных интересов: электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов с использованием переменного тока.

**Устинова Эльвира Маратовна**, аспирант кафедры физической и аналитической химии, техник-проектировщик кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-36-06. E-mail: emg87@mail.ru. Область научных интересов: разработка методики определения платиновых металлов в рудах.

**Фалеев Сергей Александрович**, 1985 г.р., начальник установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградская обл., аспирант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 8-(813)-689-73-16. E-mail: faleev\_s\_a@kinef.ru. Область научных интересов: каталитические процессы, математическое моделирование, процессы и аппараты.

**Филатова Наталья Андреевна**, 1990 г.р., магистрант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 42-07-85. E-mail: ronaldo7@sibmail.com. Область научных интересов: сорбенты, хелатные комплексы, хроматография.

**Филимонов Виктор Дмитриевич**, 1945 г.р., д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-36-37. E-mail: filimonov@tpu.ru. Область научных интересов: химия диазониновых соединений.

**Францина Евгения Владимировна**, канд. техн. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: evf@tpu.ru. Область научных интересов: системный анализ и математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии.

**Чайковский Витольд Казимирович**, 1951 г.р., д-р хим. наук, профессор кафедры биотехнологии и органической химии Института физики высоких технологий ТПУ. Р.т. 56-38-61. E-mail: clg@mail.ru. Область научных интересов: синтез и свойства органических соединений мода.

**Чегринцев Сергей Николаевич**, 1987 г.р., аспирант кафедры химической технологии редких рассеянных и радиоак-



тивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 70-17-77, доб. 2285. E-mail: chesen@tpu.ru. Область научных интересов: получение цветных и редких металлов из минерального и техногенного сырья.

**Черемпей Елена Геннадьевна**, науч. сотр. лаборатории микропримесей кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: cherempey@mail.ru. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимические методы контроля, разработка и аттестация методик.

**Чухломина Людмила Николаевна**, 1955 г.р., д-р техн. наук, ведущ. науч. сотр. отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. Р.т. 49-27-02. E-mail: liudnik@yandex.ru. Область научных интересов: самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридных материалов, структурная макрокинетика, горение, равновесие и кинетика процессов в химически реагирующих системах.

**Шагалов Владимир Владимирович**, 1982 г.р., канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Физико-технического института ТПУ. Р.т. 41-89-00. E-mail: shagalov@tpu.ru. Область научных интересов: неорганические

фторирующие агенты, химия и технология благородных элементов.

**Шарова Екатерина Сергеевна**, канд. техн. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-43. E-mail: sharova@sibmail.com. Область научных интересов: математическое моделирование реакционных процессов нефтепереработки и нефтехимии, каталитический риформинг углеводородов бензиновой фракции и процессы коксоотложения на активной поверхности катализатора.

**Шевченко Анна Андреевна**, бакалавр кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-34-19. E-mail: annshevchenko13@sibmail.com. Область научных интересов: гранулирование тонкодисперсных материалов.

**Щукина Татьяна Иосифовна**, науч. сотр. лаборатории микропримесей кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов ТПУ. Р.т. 56-38-60. E-mail: tsch@tpu.ru. Область научных интересов: аналитическая химия, электрохимические методы контроля, аттестация методик.

**Редактирование и корректура** *А.С. Глазырин*

**Компьютерная верстка** *О.Ю. Аршинова*

**Перевод на англ. язык** *С.В. Жаркова*

Подписано к печати 22.03.2013. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 16,75. Уч.-изд. л. 15,15.

Заказ 277-13. Тираж 500 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

